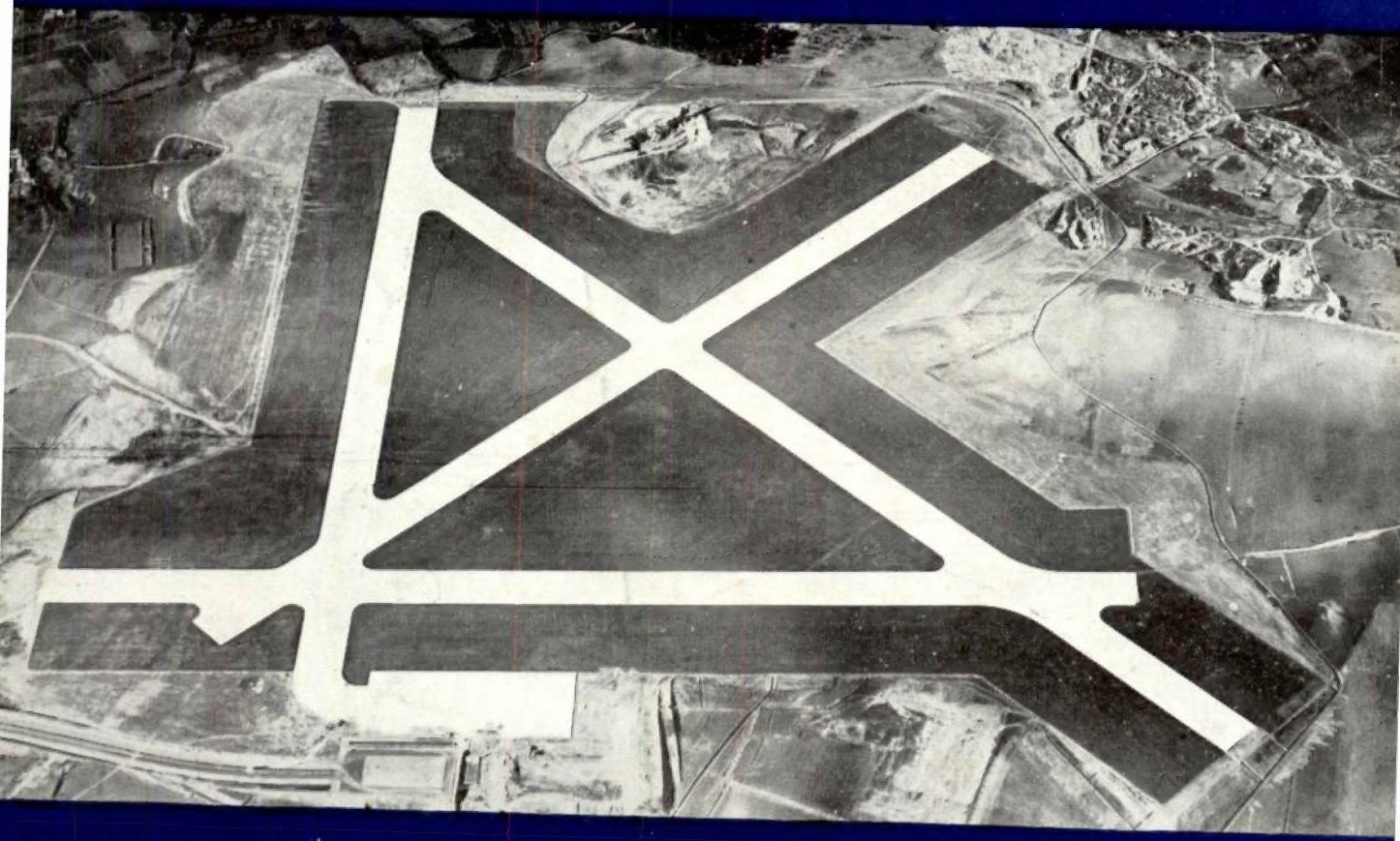
TÉCNICA



REVISTA DE ENGENHARIA
DOS ALUNOS DO I.S.T.

° 133-Dezembro-1942

CIMENTO

SECIL

Fabricado pelos mais modernos processos e preferido para todos os trabalhos de responsabilidade.
Sacos de papel ou de juta com 50 Kg.
Barricas de 180 Kg.

S E C I L

COMPANHIA GERAL DE CAL E CIMENTO
RUA DO COMERCIO, 56, 3.º
LISBOA

Granulados de mármores
para exportação e para o país

Mosaicos de granulados de mármore

OS MAIS BONITOS
OS MAIS RESISTENTES
OS MAIS VANTAJOSOS

Soc. Portuguesa CADAN

Rua D. Estefania, 42
Telefone 47812 — Lisboa

FILIAL NO PÔRTO:
PRAÇA DA BATALHA, 90, 2.º

Cimento «Liz» hidrofugado «N»

PRÓPRIO PARA
IMPERMEABILIZAÇÃO DE OBRAS
REBOCOS, FUNDAÇÕES, PAREDES, ETC.

Substitue com vantagem de ordem técnica e económica todos os impermeabilizadores conhecidos.

Em sacos de papel de 50 quilos

Peçam instruções para o seu emprêgo

Sede: Rua do Cais de Santarém, 64, 1.º — LISBOA
Filial: Rua de Santo António, 190-A, 1.º — PORTO

Agentes em todo o País

NÚMERO
133
Dezembro — 1942

TÉCNICA

REVISTA DE ENGENHARIA
DOS
ALUNOS DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
Redacção e Administração: AV. ROVISCO PAIS, IST / LISBOA-N./ TEL. 49144 (linha 50)

DIRECTOR
LUIZ DE ALMEIDA ALVES
ADMINISTRADOR
JOSÉ DE LUCENA
BIBLIOTECÁRIO
FAUSTO GONÇALVES HENRIQUES
CORPO REDACTORIAL
Fernando Moitinho de Almeida
Henrique Dias Barracas
José Carlos Pinheiro da Silva
Manuel dos Santos Rézio

NÚMERO AVULSO 5$00
ASSINATURAS:

	3 N.os	6 N.os	12 N.os
Continente e Ilhas	13$50	26$00	50$00
Colónias Portuguesas e Espanha...	—	35$00	60$00
Estrangeiro...	—	40$00	70$00

EDITOR E PROPRIETARIO
ASS. DOS ALUNOS DO I. S. T.

COMPOSTO E IMPRESSO
NAS
OFICINAS FERNANDES
RUA CRUZ DOS POIAIS, 103
LISBOA

SUMÁRIO

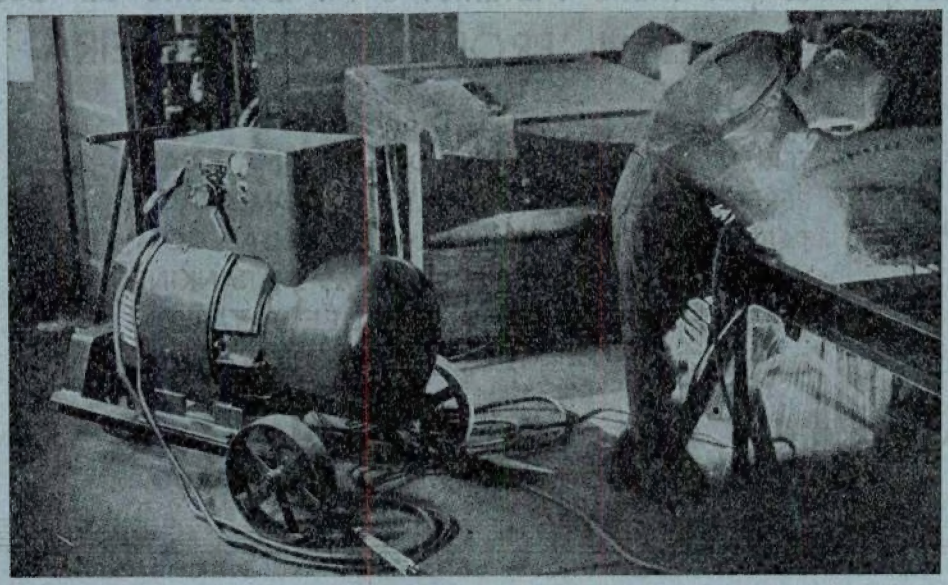
CAPA — Aeroporto de Lisboa na Portela de Sacavém

		Págs.
Elemento e corpo simples . . .	Prof. Charles Lepierre. . . .	43
Como se calculam energias atómicas pela mecânica quântica	Doutor M. Telles Antunes . .	47
Sur Quelques Points Particuliers du Problème du Graissage . .	Docteur Lecomte du Noüy . .	69
Vida Escolar e Associativa		73
Do Mundo Técnico		79
Publicações recebidas		85

STABILO
STABILO
STABILO
STABILO
STABILO
SCHWAN
Bleistift-Fabrik A-G.
NÜRNBERG
Lápis de desenho
em 18 graduações 7 B — 9 H
Lápis de côr
O utensílio precioso em 24 côres
Novidade: STABILO Cellomin D. R. P.
O lápis-tinta com a mina especial
resistente às influências climáticas
Representante:
A. Ferreira da Silva, Porto.
Rua Alexandre Braga, 82. Tel. 6132

GENERAL ELECTRIC

Schenectady, N. Y.



Instalação de soldadura eléctrica com grupo rotativo

Motores e dínamos. Alternadores. Transformadores. Aparelhos para alta e baixa tensão. Centrais termo e hidroeléctricas. Instalações para melhorar o factor da potência. Tracção eléctrica. Máquinas, Transformadores e Electrodos para soldadura eléctrica. Fornos eléctricos. Automotoras eléctricas e Diesel-Eléctricas. Turbinas de vapor. Aparelhos de iluminação. Instrumentos de medida. Cabos e fios. Electrificação de Fábricas. Comandos eléctricos especiais para fábricas téxteis, fábricas de papel, etc. Máquinas frigoríficas.

THOMSON
GENERAL ELECTRIC

Portuguesa, L.da

LISBOA
Rua do Norte, 5

Telef. 28135-28136

TABELAS TÉCNICAS

PARA

ENGENHARIA CIVIL

Compiladas por Nuno Abrantes e A. Celestino da Costa

Sob a direcção do PROF. VICENTE FERREIRA

Insere: TABELAS MATEMÁTICAS; TABELAS COM CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DE DIVERSOS MATERIAIS; PERFIS LAMINADOS, SIMPLES E COMPOSTOS; TABELAS PARA O CÁLCULO DE PEÇAS COMPRIDAS COMPRIMIDAS (FÓRMULAS DE RANKINE, EULER E TETMAYER, VIERENDEEL); TABELAS DE BETÃO ARMADO; ESGOTOS, ETC.

Á venda na redacção da TÉCNICA

Preço 45$00 Para assinantes 40$00

Tabelas para o Cálculo do Betão Armado

Elaboradas em completo acôrdo com o Regulamento Português do Betão Armado

PELO ENGENHEIRO FERNANDO VASCO COSTA

A' venda na Redacção da "Técnica"

Preço 35$00 Desconto de 10 % aos assinantes

TÉCNICA
LUIZ DE ALMEIDA ALVES
DIRECTOR

ANO XVIII - N.º 133 DEZEMBRO 1942

FILOSOFIA QUÍMICA

ELEMENTO E CORPO SIMPLES

POR CHARLES LEPIERRE
ENG.º E ANTIGO PROF. DO I. S. T.

A noção de *elemento químico,* no decorrer dos séculos, modificou-se profundamente. Antigamente, com *Aristoteles,* considerava-se a matéria como formada, em última análise por quatro substâncias: a *terra* (correspondente ao sêco + frio) — a *água* (húmido + frio) — o *fogo* (sêco + calor) — o *ar* (húmido + calor). — Escusado é dizer que eram meras fantasias. Na idade média os alquimistas juntaram aos quatro elementos primitivos mais dois: o *mercúrio dos filósofos* (símbolo do estado metálico) e o *enxôfre dos filósofos* (símbolo da solubilidade).

Com *Lavoisier* (1775) a noção de elemento torna-se mais precisa: para o fundador da química moderna o *elemento* ou *corpo simples* representa o último têrmo da análise. Mas, para Lavoisier, o *corpo* ou *substância simples* tem um sentido muito maior do que lhe damos hoje. A leitura do seu imortal tratado de «Chimie élémentaire» (1790), que resume as suas idéias, patenteia nìtidamente o ponto de vista de *Lavoisier.* Para êle, as substâncias simples são aquelas que no estado actual do nosso conhecimento, somos obrigados a considerar como tais. São: 1.º) — as substâncias simples que pertencem aos três reinos da natureza (que se podem considerar como os elementos dos corpos; são: a luz, o calórico, o oxigénio, o azoto, o hidrogénio. 2.º) — As substâncias simples *não* metálicas, oxidáveis e acidificáveis, são: o enxôfre, o fósforo, o carbono, o radical muriático, o radical fluórico, o radical borácico (correspondentes ao cloro, flúor, boro actuais). 3.º) — As substâncias simples metálicas oxidáveis e acidificáveis, são: os metais: antimónio, prata, arsénico, cobalto, estanho, ferro, etc. (ao todo 17 corpos metálicos simples). 4.º) — Substâncias simples salificáveis, terrosas: cal, magnésia, barita, alumina, sílica. Por conseguinte, Lavoisier considerava a *luz* e o *calor,* como *substâncias simples* ou *elementos dos corpos.* (Vidé *Lavoisier* — Traité de Chimie élémentaire — 2.e édition T. I. (p. 190 e seg.)(1).

Durante o século XIX o calor, a luz, foram considerados como formas de energia e o dualismo entre a energia e a matéria era absoluto: a matéria tinha massa, pêso e estrutura que faltam na energia. Não se podia conceber a energia sem a matéria nem a matéria sem energia. Hoje em dia a distinção absoluta entre a matéria e a energia tende a desaparecer pela concepção, cada vez mais radicada, da materialização da energia; com

(1) Para *Lavoisier* e os demais autores da célebre nomenclatura química (*Morveau, Bertholet, Fourcroy*) e mais *d'Arcet,* etc., o *calórico* é o fluido subtil que se introduz entre as moléculas dos corpos e que as afasta. *Calórico* é a *causa* do calor; o *calor* é o *efeito,* a sensação. *Calórico* é a *matéria* do calor. (Lav. p. 311).

as noções de *electrão* (hoje *negaton*) cuja massa é de 0,00055; com a noção de *foton,* partícula material de luz, com a noção de *positon,* de massa igual ao negaton, etc. Finalmente sabe-se hoje que a massa dum corpo varia com a temperatura: uma massa de água tendo a 0° uma inércia igual a 1 gr, terá a 100° uma inércia maior, embora insensível aos nossos actuais meios de observação. Não se deve, teòricamente pelo menos, confundir a noção de massa com a de quantidade de matéria, como Newton admitia. No ponto de vista químico, admite-se também hoje — contràriamente ao que pensava Lavoisier — que existe *variação de massa* nas reacções químicas. O princípio da conservação da massa só é verdadeiro como *primeira aproximação* e é nesta «primeira aproximação» que ficaremos nas considerações que vamos fazer: Tende-se hoje a distinguir a idéia de *elemento* da idéia de *corpo simples,* palavras que em geral, mas impròpriamente, se confundem. O *corpo simples* é um *corpo puro* que no decorrer das operações químicas a que é submetido não se decompõe em outras substâncias, conservando sempre a mesma massa — quer pela acção da temperatura, da electrólise ou pela acção de outros corpos puros.

Elemento e *corpo simples* não são sinónimos: o *elemento* é a matéria comum ao *corpo simples,* aos seus *diversos estados* e a de *todos os compostos* de onde se pode extrair êste mesmo corpo simples. *Elemento,* segundo *Urbain,* será a porção de matéria que passa dum corpo puro para outro corpo puro, durante os fenómenos químicos. Exemplifiquemos: o Oxigénio O_2 e o Ozono O_3 são *corpos simples diferentes* mas constituidos pelo mesmo elemento o Oxigénio, pois não há razão por considerar apenas como corpo simples o oxigénio vulgar e negar o mesmo apelido ao ozono visto que a mesma substância, a mesma matéria, entra exclusivamente na constituïção atómica ou molecular de ambos os corpos, que diferem apenas sob o ponto de vista energético; esta mesma substância ou matéria será o elemento Oxigénio. O mesmo raciocínio se aplica às numerosas variedades alotrópicas do Enxôfre, do Carbono, do Fósforo, do Arsénico, do Ferro, do Estanho, etc., variedades que são tôdas espécies químicas puras representando apenas diversos estados dos respectivos corpos simples, mas nos quais entra exclusivamente como matérias fundamentais os elementos S, C, P, . . .

De facto além do Oxigénio comum e do Ozono, podemos dizer que não há razão para chamar corpos simples ao *Fósforo ordinário amarelo* e recusar o mesmo qualificativo ao *Fósforo vermelho,* pois a produção, o isolamento de cada uma destas formas alotrópicas dependem sòmente da temperatura e não da matéria constitutiva que é a mesma. Isto, além da reversibilidade bem conhecida das formas alotrópicas de muitos corpos simples.

O mesmo se aplica aos corpos compostos: ninguém poderá afirmar que o Hidrogénio, que conhecemos como gás combustível e leve, confunde-se com o Hidrogénio que se encontra combinado na água, no ácido clorídrico, no alcool, no açúcar. Mas o que há de comum entre o Hidrogénio que conhecemos (corpo simples) e a água (corpo composto) é o *elemento Hidrogénio,* que constitue tôda a matéria do gás Hidrogénio e parte apenas da matéria da água. Assim é para todos os elementos e as suas combinações. A confusão, que ainda se observa, advém do facto de se usar a mesma palavra para designar, por exemplo: o Hidrogénio *elemento,* o Hidrogénio *livre,* e o Hidrogénio *combinado.*

Devemos pois dizer: no corpo simples *isolado* só existe um elemento, nos corpos compostos mais do que um elemento. A matéria comum a tôdas as variedades alotrópicas de qualquer elemento é a mesma: a forma e propriedades como essas variedades se apresentam quando livres, é que diferem de uma variedade para a outra.

Daí concluimos, por definição, que o elemento *nunca* existe no estado livre: quando se isola já não é um elemento, mas um corpo simples ou corpos simples (visto que as variedades alotrópicas são formadas pelo mesmo elemento). Não é apenas questão de palavras: o Flúor já era conhecido como elemento, havia um século, quando foi isolado, como corpo simples em 1888, por

Moissan. O Rádio já era descrito como elemento, após a sua descoberta pelos esposos *Curie* em 1898 embora só fôsse isolado, como corpo simples metálico, por *Debierne* e *M.me Curie* em 1910. Podiam multiplicar-se os exemplos. Além disso é dificílimo para a grande maioria dos corpos denominados simples obtê-los no estado de espécies químicas puras; para alguns é impossível até no estado actual da ciência, embora não haja dúvida alguma sôbre a natureza elementar da matéria que constitue a maior porção da sua massa.

Mas a noção de elemento embora ficasse assim mais precisa, tornou-se, hoje sem dúvida alguma mais complicada; provém isto da constituïção presentemente aceite do *núcleo atómico* e do *número atómico*, que dêle provêm. Como *Boll* pode dizer-se que o elemento químico é definido pelo seu número atómico, número que representa o excesso das cargas positivas sôbre as cargas negativas na constituïção dos átomos. Teòricamente, o número atómico representa também o número de electrões que gravitam em volta do núcleo positivo central do átomo (proton).

Além disso o número atómico dum elemento representa o lugar ocupado por êste elemento na classificação periódica de *Mendelejeff*. Deduz-se o número atómico dos comprimentos de ondas das riscas dos espectros de alta freqüência, pela aplicação da lei de *Moseley* (1913). O electron (átomo de electricidade negativa), lançado com grande velocidade contra o metal do anticátodo *provoca* a emissão de vibrações electromagnéticas (raios X); a radiação emitida é caracterizada pela sua freqüência, tendo *Moseley* demonstrado que a raíz quadrada desta freqüência é proporcional ao *número de ordem* dos átomos na classificação periódica: é o *número atómico* do elemento considerado. Os espectros de raios X traduzem propriedades atómicas dos elementos, constituindo a fonte dêstes raios X; estes espectros são *independentes* das combinações dos elementos. «Elemento será pois tôda a substância que se manifesta por um espectro *característico* de raios X». «*Corpo simples* será tôda a matéria na qual se pode reconhecer apenas a existência dum só elemento».

Aston e os seus colaboradores ou émulos tiraram o máximo proveito desta lei por estudos experimentais profundos. Verificou-se assim que os *corpos simples* são em geral formados pela *mistura* de diversos átomos, com as mesmas propriedades químicas, mas que diferem pela sua massa. O gás *Cloro* seria formado por átomos de massa 35 e 37; o *Cobre* por átomos de massa 63 e 65, etc. O próprio Hidrogénio contém deminutas quantidades de átomos com massa igual a 2. Êstes átomos, de massa diferente, ocupam o mesmo lugar na classificação periódica: são os *isótopos*.

Presentemente são previstos 92 elementos estáveis, dos quais uns 90 são conhecidos, e quási 300 isótopos (em média, 3 isótopos por elemento; o Estanho tem 10 isótopos). Todos os elementos parecem ter pelo menos uma variedade isotópica. Além desta complicação atómica deve considerar-se uns 40 elementos químicos *instáveis*; são os elementos *radioactivos* que emitem raios corpusculares; finalmente, tem-se de contar com alguns centos de rádio-elementos artificiais, criados no decorrer das reacções de transmutação.

Mas, pregunto, *elementos radioactivos*, instáveis, serão *elementos*, no *sentido vulgar da palavra?* O Rádio, em permanente desagregação, que perde, a cada momento, uma parte da sua massa, será um elemento? Se fôsse, a sua massa deveria ser constante, como a dos demais elementos não radioactivos; não é constante visto que liberta constantemente partículas materiais de Hélio. Quando os elementos radioactivos transitam dum composto para o outro, não é a mesma massa inicial que integralmente transitou. O Rádio e os rádio-elemetos que libertam partículas α (carga eléctrica + Hélio) são elementos que eu chamaria — *elementos de transição* — desde o Urânio (238) até o Chumbo isótopo (206).

Admitindo finalmente a concepção derivada da lei de Moseley, vê-se que cada elemento químico pode ser *simples* ou *complexo*, conforme os seus átomos tiverem todos a mesma massa — ou forem de *massas diferentes*, (isótopos). Neste caso o elemento

admite tantos isótopos quantas massas atómicas distintas. Um elemento assim formado é *complexo;* é formado por uma *pleiade de isótopos* (*Boll*) que se podem caracterizar pelo método de *Aston*.

As considerações precedentes levam a *notações diferentes:* os elementos *simples* ou *complexos* são representados pelos símbolos clássicos. Para designar um determinado isótopo, a massa atómica dêste isótopo figura como índice à direita do símbolo da pleiade; por exemplo: Cl^{35} representa o isótopo de Cl, com massa atómica = 35 (massa relativa, supondo que o átomo do oxigénio, elemento simples, tem uma massa = 16). A expressão *massa atómica* emprega-se para os elementos simples e os isótopos, no ponto de vista isotópico; a expressão *pêso atómico* conserva a sua significação corrente e refere-se aos elementos encarados fora de qualquer consideração isotópica (Comissão internacional dos Pesos Atómicos).

Para acabar direi que a nota que acabo de apresentar não tem a pretensão de ventilar assuntos originais: desejo apenas chamar a atenção sôbre as noções basilares da ciência química, de modo a contribuir, podendo ser, para o estabelecimento de definições mais de harmonia com os nossos actuais conhecimentos. É apenas um ponto de partida para discussão mais profícua por parte dos meus eminentes colegas [1].

Lisboa, 5 de Novembro de 1942.

---

[1] Nota apresentada à Academia das Ciências de Lisboa.

COMO SE CALCULAM ENERGIAS ATÓMICAS PELA MECÂNICA QUÂNTICA

POR M. TELLES ANTUNES

Doutor em Ciências Físicas pela Universidade Central de Madrid

1) *Introdução.*

Tem o presente trabalho a finalidade de indicar como se faz o cálculo da energia dum átomo, neutro ou ionizado, por aplicação dos principios da Mecânica Quântica.

Consideremos um átomo constituído por um núcleo central com Z cargas elementares positivas, em tôrno do qual se movem N electrões.

Os valores possíveis da energia do átomo são como se sabe os *valores próprios,* E, da equação de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad .$$

Nesta equação Ψ é uma função das coordenadas de posição, característica do chamado *estado subjectivo do sistema,* e H é o operador correspondente à energia total.

2) *Maneira de determinar o operador* H . *Expressão clássica da energia do sistema.*

A nossa finalidade consiste na determinação dos valores de E. Para isso é, porém, necessário começar por determinar a forma do operador H e, em seguida, resolver a equação obtida.

A determinação da forma de H faz-se, como se sabe, escrevendo em primeiro lugar a expressão clássica da energia total do sistema em função das coordenadas de posição, q_j, e dos momentos conjugados respectivos, p_j; e substituindo depois nesta expressão cada um dos p_j pelo operador diferencial $(h/2\pi i)\,\partial/\partial q_j$,

$$p_j \longrightarrow \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_j}$$

em que h representa a constante de Planck e $i = \sqrt{-1}$.

A energia total é a soma da energia cinética das partículas, da energia potencial total e da energia correspondente aos momentos magnéticos dos electrões.

A energia cinética duma dada partícula, k, costuma representar-se nestes cálculos por $\frac{1}{2} m_k v_k^2$ em que m_k é a massa da partícula e v_k a sua velocidade. Considera-se pois cada partícula ou como um ponto material ou então como um sistema animado dum movimento de translação. Não é costume considerar a energia cinética correspondente ao *spin,* ou rotação em tôrno dum eixo ligado à partícula, do qual deriva um momento angular $\vec{S}$ e um momento magnético pro-

porcional a $\vec{S}$. Portanto, representaremos a energia cinética do nosso sistema atómico pela expressão

$$\sum_{k=1}^{N+1} \frac{1}{2} m_k v_k^2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N+1} \frac{p_k^2}{m_k}$$

em que N representa o número total de electrões e $p_k = m_k v_k$ é a quantidade de movimento da partícula k.

Consideremos agora a energia potencial.

A energia potencial depende simplesmente das *coordenadas relativas* das partículas.

Simplifiquemos, como é de uso, o nosso problema, considerando o núcleo como um ponto de massa infinita e em repouso. Escolhamos o núcleo como origem das coordenadas. Nestas condições, a energia potencial é a soma dos potenciais de Coulomb das diferentes partículas tomadas duas a duas (núcleo e electrões).

A sua forma é, pois, a seguinte:

$$\sum_{k=1}^{N} \left(-\frac{Z e^2}{r_k} \right) + \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{N} \frac{e^2}{r_{jk}}$$

em que Z representa o número de protões do núcleo, r_k é a distância do electrão k ao núcleo central e r_{jk} é a distância entre os electrões *j* e *k*.

Voltemos agora à energia correspondente aos momentos spin. Se houvesse um único electrão, havia exclusivamente a chamada *energia de interacção órbita-spin*. Para vermos o que isto seja, consideremos um sistema de eixos que se move em translacção em tôrno do núcleo central e cuja origem é o electrão. Em relação a um tal sistema de eixos, o movimento relativo do núcleo central origina um campo magnético

$$\vec{H} = -\frac{Z|e|}{c} \frac{\vec{r} \wedge \vec{v}}{r^3}$$

em que *c* representa a velocidade da luz no vácuo, $\vec{r}$ é o vector representativo da posição do núcleo, $\vec{v}$ a velocidade dêste e $\wedge$ o símbolo representativos do produto vectorial.

Relativamente ao sistema de eixos escolhido, o electrão encontra-se animado dum movimento de rotação em tôrno dum eixo e possui, por isso, um certo momento de quantidade de movimento, $\vec{S}$. E como também possui uma carga eléctrica, é natural que possua um momento magnético $\vec{M}$. Costuma admitir-se aprioristicamente que é $\vec{M} = -\frac{|e|}{m c} \vec{S}$. Possuindo o momento magnético $\vec{M}$ e estando situado num campo magnético $\vec{H}$, há-de possuir a energia

$$U_S = \vec{M} . \vec{H} = \frac{Z e^2}{m c^2} \left(\frac{1}{r^3} \right) \vec{S} \left(\vec{r} \wedge \vec{v} \right) = Z e^2 \frac{\vec{S}\,\vec{L}}{m^2 c^2 r^3} \; ;$$

nestas expressões representou-se por *m* a massa do electrão e por $\vec{L} = \left(\vec{r} \wedge \vec{p} \right) = \left(\vec{r} \wedge m \vec{v} \right) = m \left(\vec{r} \wedge \vec{v} \right)$ o momento da quantidade de movimento do electrão correspondente ao movimento orbital.

Uma análise relativística mais rigorosa mostrou que a expressão anterior necessita de ser multiplicada pelo factor correctivo $\frac{1}{2}$; e que é, portanto

$$U_S = \frac{Z e^2}{2 m^2 c^2} \frac{\vec{S}\,\vec{L}}{r^3} .$$

A esta expressão pode, ainda, dar-se a forma

$$U_S = -\frac{e}{2 m c^2} \vec{S} \left(\vec{E} \wedge \vec{v} \right)$$

em que $\vec{E}$ é o campo eléctrico que actua no electrão; $\vec{E}$ satisfaz à relação

$$\vec{E} = \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{Z e}{r} \right) \right\} \frac{\vec{r}}{r} .$$

Quando o número de electrões é maior do que a unidade, a expressão de U_S complica-se extraordinàriamente. Então é preciso contar com a energia de interacção entre o spin de cada electrão e o respectivo movimento orbital; com a interacção entre o movimento orbital de cada electrão e o spin de cada um dos outros; e finalmente com as interacções dos spins tomados dois a dois.

A energia U_S é, porém, relativamente pequena, pelo menos na maioria dos casos; e por isso é costume representá-la por uma expressão simplificada que se obtém a partir da expressão $U_S = -\frac{e}{2 m c^2} \vec{S} \left(\vec{E} \wedge \vec{v} \right)$ obtida para um único electrão por substituïção de $\vec{E}$ por um *campo eléctrico médio,* $\vec{E}_m$, devido ao núcleo central e aos restantes electrões. O campo $\vec{E}_m$ vale

$$\vec{E}_{mk} = -\frac{1}{e} \frac{\vec{r}_k}{r_k} \left(\frac{d V}{d r} \right)_{r = r_k}$$

em que V é um potencial eléctrico médio devido ao núcleo e a N — 1 electrões. Portanto teremos, utilizando esta expressão de $\vec{E}_{mk}$ e substituindo $\left(\vec{r}_k \wedge \vec{v}_k \right)$ por $\frac{1}{m} \vec{L}_k$:

$$\boxed{U_S = \frac{1}{2 m^2 c^2} \cdot \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{r_k} \left(\frac{d V}{d r} \right)_{r = r_k} \cdot \vec{S}_k \cdot \vec{L}_k .}$$

* * *

Desta maneira a expressão clássica da energia do átomo é a seguinte:

$$\boxed{E = \frac{1}{2 m} \sum_{k=1}^{N} p_k^2 - \sum_{k=1}^{N} \frac{Z e^2}{r_k} + \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{N} \frac{e^2}{r_{jk}} + \frac{1}{2 m^2 c^2} \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{r_k} \left(\frac{d V}{d r} \right)_{r = r_k} \cdot \vec{S}_k \cdot \vec{L}_k .}$$

Consideremos agora o operador H correspondente à energia E do átomo. Para passar da expressão clássica de E para a do operador H temos de substituir em E todos os momentos conjugados p_k pelos operadores $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k}$ respectivos. O operador H toma, pois, a forma

$$H = -\frac{1}{2m}\frac{h^2}{4\pi^2}\sum_{k=1}^{N}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\sum_{k=1}^{N}\frac{Ze^2}{r_k}+\sum_{\substack{j,k=1\\ j\neq k}}^{N}\frac{e^2}{r_{jk}}+\frac{1}{2m^2c^2}\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{r_k}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=r_k}\left(\vec{S}_k\right)_{op}\left(\vec{L}_k\right)_{op}$$

ou seja, representando por Δ_k^2 o operador diferencial $\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$:

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum_{k=1}^{N}\Delta_k^2-\sum_{k=1}^{N}\frac{Ze^2}{r_k}+\sum_{\substack{j,k=1\\ j\neq k}}^{N}\frac{e^2}{r_{jk}}+\frac{1}{2m^2c^2}\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{r_k}\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r=r_k}\left(\vec{S}_k\right)_{op}\left(\vec{L}_k\right)_{op}.$$

A êste operador costuma ser dada a forma

$$H = H_o + H_1 + U_S$$

em que é

$$\begin{cases} H_o = -\dfrac{h^2}{8\pi^2 m}\displaystyle\sum_{k=1}^{N}\Delta_k^2+\sum_{k=1}^{N}V(r_k) \\ H_1 = \displaystyle\sum_{\substack{j,k=1\\ j\neq k}}^{N}\frac{e^2}{r_{jk}}-\sum_{k=1}^{N}\frac{Ze^2}{r_k}-\sum_{k=1}^{N}V(r_k)=\sum_{k=1}^{N}\left\{\sum_{\substack{j=1\\ j\neq k}}^{N}\frac{e^2}{r_{jk}}-\frac{Ze^2}{r_k}-V(r_k)\right\} \\ U_S = \dfrac{1}{2m^2c^2}\displaystyle\sum_{k=1}^{N}\frac{1}{r_k}\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r=k}\left(\vec{S}_k\right)_{op}.\left(\vec{L}_k\right)_{op}; \end{cases}$$

os potenciais $V(r_k)$ são escolhidos de modo que os elementos de matriz de H_1 (1) sejam o mais pequenos possível.

3) *Parâmetros de que depende a função Ψ. As variáveis spin.*

A função Ψ deve depender, manifestamente, dos parâmetros x_k, y_k, z_k que, na concepção clássica, bastavam para caracterizar em cada momento a posição no espaço de cada um dos electrões em movimento de translação. É, porém, evidente, que ainda há-de depender de mais parâmetros. A teoria do spin electrónico admite que Ψ depende duma das três componentes,

(1) O elemento de matriz, H_{iij}, dum operador H_1, em relação a um conjunto de funções $\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_i, \ldots, \Psi_j, \ldots$, é uma expressão da forma

$$H_{iij} = \int \Psi_i^* (H_1 \Psi_j)\, d\tau ,$$

em que é $d\tau = dx_1\, dy_1\, dz_1\, dx_2 \ldots dy_N\, dz_N$.

S_{kz} por exemplo, do momento angular spin de cada um dos N electrões do átomo e bem assim que tal componente só possa ter um dos dois valores $+ {}^1/_2$ e $- {}^1/_2$ em unidades $h/2\pi$. Designando por simplicidade S_{kz} por σ_k temos que, de harmonia com esta teoria, Ψ é da forma

$$\Psi\,(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2, \ldots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N)\,.$$

4) *Funções dependentes de variáveis a que só se pode atribuir um número finito de valores.*

Aproveitemos o ensejo para falarmos àcêrca das funções em que entram as variáveis σ. Consideremos um átomo com um único electrão. O seu estado é representado por uma função $\Psi\,(x, y, z, \sigma)$. Se fizermos $\sigma = {}^1/_2$ obtemos $\Psi\,(x, y, z, {}^1/_2)$, isto é, obtemos uma função $\Psi_1\,(x, y, z)$; e para $\sigma = - {}^1/_2$ obtemos uma outra função $\Psi_2\,(x, y, z)$. A função Ψ pode, pois, ser representada por

$$\Psi\,(x, y, z, \sigma) = \Psi_1\,(x, y, z)\,\alpha\,(\sigma) + \Psi_2\,(x, y, z)\,\beta\,(\sigma)$$

em que α e β são duas funções de σ que satisfazem às condições

$$\begin{cases} \alpha\,(+ {}^1/_2) = 1 \\ \alpha\,(- {}^1/_2) = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} \beta\,(+ {}^1/_2) = 0 \\ \beta\,(- {}^1/_2) = 1 \end{cases}.$$

Uma função $\Psi\,(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \ldots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N)$ pode, igualmente, ser representada por uma soma de termos um dos quais é, por exemplo

$$\Psi_i\,(x_1, y_1, z_1, x_2, \ldots, x_N, y_N, z_N)\,\alpha\,(\sigma_1)\,\alpha\,(\sigma_2)\,\beta\,(\sigma_3)\,\alpha\,(\sigma_4)\ldots\beta\,(\sigma_N)\,.$$

É fácil determinar o número total destas parcelas. No caso dum único electrão as parcelas são duas, como vimos acima, caracterizadas uma pela presença de α e a outra pela de β. Para passar para o caso de 2 electrões basta a partir da parcela $\alpha\,(\sigma_1)$ do caso de 1 electrão formar as parcelas $\alpha\,(\sigma_1)\,\alpha\,(\sigma_2)$ e $\alpha\,(\sigma_1)\,\beta\,(\sigma_2)$; e a partir da parcela $\beta\,(\sigma_1)$ formar $\beta\,(\sigma_1)\,\alpha\,(\sigma_2)$ e $\beta\,(\sigma_1)\,\beta\,(\sigma_2)$. Obtém-se desta forma

$$\Psi\,(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2) = \Psi_{\alpha\alpha}\,\alpha\,(\sigma_1)\,\alpha\,(\sigma_2) + \Psi_{\alpha\beta}\,\alpha\,(\sigma_1)\,\beta\,(\sigma_2) + \Psi_{\beta\alpha}\,\beta\,(\sigma_1)\,\alpha\,(\sigma_2) + \Psi_{\beta\beta}\,\beta\,(\sigma_1)\,\beta\,(\sigma_2)$$

em que $\Psi_{\alpha\alpha}, \Psi_{\alpha\beta}, \ldots$ representam funções de $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$.

Vemos, pois, que cada uma das parcelas do caso de um electrão dá duas parcelas do caso de dois electrões. Êste resultado é geral; cada parcela do caso de $N - 1$ electrões dá, por adição de $\alpha\,(\sigma_N)$ ou de $\beta\,(\sigma_N)$, duas parcelas do caso de N electrões. Temos pois;

$$\begin{aligned} &\text{N.º de electrões} \longrightarrow 1, 2, 3, \ldots, N \\ &\text{N.º de parcelas} \longrightarrow 2, 2^2, 2^3, \ldots, 2^N\,, \end{aligned}$$

isto é, caso o átomo possua N electrões, o número de parcelas da expressão de Ψ é 2^N.

5) *Maneira de tratar a equação de Schrödinger obtida.*

A equação de Schrödinger toma, pois, a forma

$$(H_0 + H_1 + U_S)\,\Psi\,(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \ldots, z_N, \sigma_N) = E\,\Psi\,(x_1, \ldots, z_N, \sigma_N)$$

e o nosso problema é o de resolver esta equação de modo a determinar os valores possíveis do parâmetro E, ou seja, da energia do sistema.

Para resolver êste problema é bom começar por resolver um outro mais simples, o da equação

$$H_0 \Psi_0 (x_1, x_1, z_1, \sigma_1, \ldots, z_N, \sigma_N) = E_0 \Psi_0 (x_1, \ldots, z_N, \sigma_N)$$

ou seja

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_{k=1}^{N} \Delta^2_k + \sum_{k=1}^{N} V(r_k) \right] \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \; . \; \ldots \ldots \; (a)$$

É possível determinar funções Ψ_0 e parâmetros E_0 que satisfaçam a esta equação, se se determinarem valores de Ψ_k e E_k que satisfaçam a

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta_k^2 + V(r_k) \right) \Psi_k (x_k, y_k, z_k, \sigma_k) = E_k \Psi_k (x_k, y_k, z_k, \sigma_k)$$

ou seja a

$$\boxed{\Delta_k^2 \Psi_k + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_k - V(r_k) \right) \Psi_k = 0 \; .} \quad \ldots \ldots \; (b)$$

Com efeito, se conhecermos as funções $\Psi_1, \Psi_2, \ldots$ que satisfazem a b), temos, substituindo em a):

$$H_0 \Psi_1 . \Psi_2 \ldots \Psi_N =$$

$$= \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_{k=1}^{N} \Delta_k^2 \right) \Psi_1 \ldots \Psi_N + \left(\sum_{k=1}^{N} V(r_k) \right) \Psi_1 \ldots \Psi_N =$$

$$= \sum_{k=1}^{N} \Psi_1 \ldots \Psi_{k-1} \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta_k^2 \Psi_k \right) \Psi_{k+1} \ldots \Psi_N + \left(\sum_{k=1}^{N} V(r_k) \right) \Psi_1 \ldots \Psi_N =$$

$$= \sum_{k=1}^{N} \Psi_1 \ldots \Psi_{k-1} \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta_k^2 \Psi_k + V(r_k) \Psi_k \right) \Psi_{k+1} \ldots \Psi_N = \left(\sum_{k=1}^{N} E_k \right) \Psi_1 \ldots \Psi_N \; .$$

Quere dizer, a equação $H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$ é satisfeita pelo produto $\Psi_0 = \Psi_1 . \Psi_2 . \ldots \Psi_N$; e é $E_0 = \sum_{k=1}^{N} E_k$.

Para não complicar não fazemos por agora qualquer referência às condições a que as funções Ψ_0 devem satisfazer para serem fisicamente admissíveis.

6) *A equação* $H_{ok} \Psi_k = E_k \Psi_k$ *em que* Ψ_k *depende do spin.*

Representemos por H_{ok} o operador

$$H_{ok} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta_k^2 + V(r_k) \quad .$$

Acabámos de ver que uma solução de $H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$ se obtinha efectuando o produto $\Psi_1 \ldots \Psi_N$ de soluções das equações

$$H_{ok} \Psi_k = E_k \Psi_k \qquad k = 1, 2, \ldots, N \; .$$

A função Ψ_k é da forma $\Psi_k(x_k, y_k, z_k, \sigma_k)$ e portanto é representável por

$$\Psi_{1k}(x_k, y_k, z_k)\,\alpha(\sigma_k) + \Psi_{2k}(x_k, y_k, z_k)\,\beta(\sigma_k) \quad .$$

Portanto as equações anteriores podem escrever-se sob a forma

$$H_{ok}(\Psi_{1k}\alpha + \Psi_{2k}\beta) = E_k(\Psi_{1k}\alpha + \Psi_{2k}\beta) \qquad k = 1, 2, \ldots, N \ .$$

O operador H_{ok} é linear; e portanto

$$H_{ok}(\Psi_{1k}\alpha + \Psi_{2k}\beta) = H_{ok}(\Psi_{1k}\alpha) + H_{ok}(\Psi_{2k}\beta) \quad .$$

Além disso H_{ok} não depende de σ_k. Portanto

$$H_{ok}(\Psi_{1k}\alpha + \Psi_{2k}\beta) = (H_{ok}\Psi_{1k})\alpha + (H_{ok}\Psi_{2k})\beta = (E_k\Psi_{1k})\alpha + (E_k\Psi_{2k})\beta \ .$$

Multipliquemos a segunda das duas últimas equações por α, por exemplo, e somemos em ordem a σ_k. Vem:

$$\sum_{\sigma_k=-1/2}^{+1/2} \left\{ (H_{ok}\Psi_{1k})\alpha^2 + (H_{ok}\Psi_{2k})\alpha\beta \right\} = \sum_{\sigma_k=-1/2}^{+1/2} \left\{ (E_k\Psi_{1k})\alpha^2 + (E_k\Psi_{2k})\alpha\beta \right\} \ .$$

Ora como $\beta = 0$ para $\sigma = +1/2$ e $\alpha = 0$ para $\sigma = -1/2$, segue-se que as parcelas em que entra o produto $\alpha\beta$ são sempre nulas; e portanto a equação anterior reduz-se à seguinte:

$$H_{ok}\Psi_{1k}(x_k, y_k, z_k) = E_k\Psi_{1k}(x_k, y_k, z_k) \quad .$$

Se tivéssemos multiplicado não por α mas sim por β teríamos obtido

$$H_{ok}\Psi_{2k}(x_k, y_k, z_k) = E_k\Psi_{2k}(x_k, y_k, z_k) \ ;$$

quere dizer, *as duas funções Ψ_{1k} e Ψ_{2k} são funções próprias da equação de Schrödinger sem spin.*

Note-se de passagem que êste resultado também é válido para as 2^N funções cuja soma é uma solução, Ψ_0, de $H_0\Psi_0 = E_0\Psi_0$; não está evidentemente excluída a hipótese de que destas 2^N funções algumas sejam nulas.

7) *A equação $H_{ok}\Psi_k = E_k\Psi_k$ em que Ψ_k não depende do spin.*

A determinação das funções próprias da equação $H_0\Psi_0 = E_0\Psi_0$, em que Ψ_0 depende dos spins dos N electrões do sistema, levou-nos, pois, à consideração do problema de um único electrão sem spin, ou seja ao estudo da equação

$$\Delta_k^2\Psi(x_k, y_k, z_k) + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Big(E_k - V(r_k)\Big)\Psi(x_k, y_k, z_k) = 0 \ .$$

Esta equação é precisamente a que nos aparece no caso dos átomos semelhantes ao hidrogénio (sem spin) com a única diferença de que a função potencial $V(r_k)$ não será, em geral, o potencial de Coulomb $-Ze^2/r_k$. O tratamento é, por isso, idêntico ao do átomo do hidrogénio

e consiste em mudar das coordenadas cartesianas para as coordenadas polares r_k, θ_k, ϕ_k e em separar estas fazendo

$$\Psi(r_k, \theta_k, \phi_k) = R(r_k) \cdot \Theta(\theta_k) \cdot \Phi(\phi_k) .$$

Nesta expressão R é uma função exclusiva de r_k, Θ é-o de θ_k e Φ só depende ϕ_k.

Esta separação é possível porque, tal como no caso do hidrogénio, o potencial $V(r_k)$ não depende nem de θ_k nem de ϕ_k; obtém-se assim um resultado idêntico ao que se obtém para o hidrogénio, ou seja (àparte coeficientes de normalização)

$$\begin{cases} \Phi(\phi_k) = e^{2im_{lk}\phi_k} \longrightarrow m_{lk} = -l_k, -l_k+1, \ldots, l_k-1, l_k \\ \Theta(\theta_k) = P_{l_k, |m_{lk}|}(\cos\theta_k) \longrightarrow l_k \text{ inteiro e positivo.} \end{cases}$$

$P_{l_k, |m_k|}(x)$ é a *função de Legendre associada.*

A função $R(r_k)$ já não é a do hidrogénio, mas neste caso ainda nos aparece um número quântico n_k de que a energia depende. Quere dizer, as funções próprias de $H_{ok}\Psi_k = E_k\Psi_k$ são ainda caracterizadas por três números quânticos, n_k, l_k, m_{lk} e a energia é ainda função exclusiva de n_k e l_k.

8) *Aparecimento de quatro números quânticos nas soluções de $H_{ok}\Psi_k = E_k\Psi_k$ em que Ψ_k depende do spin.*

Voltemos à equação $H_o\Psi_o = E_o\Psi_o$. Vimos que esta equação é satisfeita pelo produto $\Psi_1 \ldots \Psi_N$ de funções com spin referentes a um só electrão. Vimos que uma qualquer das funções dêste produto, Ψ_k, podia ter a forma $\Psi_{1k}\,\alpha(\sigma_k) + \Psi_{2k}\,\beta(\sigma_k)$. Torna-se evidente que a equação $H_o\Psi_o = E_o\Psi_o$ ainda é satisfeita por um produto de funções, cada uma delas do tipo $\Psi(x_k\, y_k\, z_k)\,\alpha(\sigma_k)$ ou do tipo $\Psi(x_k, y_k, z_k)\,\beta(\sigma_k)$.

Por outro lado note-se que as funções $\alpha(\sigma_k)$ e $\beta(\sigma_k)$ podem ser representadas, em geral, por $\delta(\sigma_k, m_{sk})$ (¹) em que $m_{sk} = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Podemos pois dizer que $H_o\Psi_o = E_o\Psi_o$ é satisfeita por um produto de funções do tipo $\Psi(x_k, y_k, z_k)\,\delta(\sigma_k, m_{sk})$.

Ora $\Psi(x_k, y_k, z_k)$ é caracterizada por três números quânticos, n_k, l_k, m_{lk}. Portanto, $\Psi(x_k, y_k, z_k)\,\delta(\sigma_k, m_{sk})$ é caracterizada pelos quatro números quânticos n_k, l_k, m_{lk}, m_{sk}. A função $\Psi(x_k, y_k, z_k)\,\delta(\sigma_k, m_{sk})$ pode ser representada mais brevemente por $\Psi(x_k \mid n_k)$; neste caso x_k representa as quatro coordenadas x_k, y_k, z_k, σ_k e n_k os quatro números n_k, l_k, m_{lk} e m_{sk}.

Conclue-se assim que $H_o\Psi_o = E_o\Psi_o$ é satisfeita pelo produto $\Psi(x_1 \mid n_1)\,\Psi(x_2 \mid n_2) \ldots \Psi(x_N \mid n_N)$. Note-se que a energia E_o tem o valor

$$E_o = \sum_{k=1}^{N} E_k = \sum_{k=1}^{N} E(n_k, l_k)$$

isto é, E_o é independente dos números quânticos m_l e m_s; por outras palavras, a energia depende só da *configuração electrónica*, isto é, do conjunto de números quânticos $(n_1, l_1)(n_2, l_2)\ldots(m_N, l_N)$.

(¹) O símbolo de Kronecker, $\delta(m, n)$, representa uma função de m e n que é igual à unidade para $m = n$ e nula para $m \neq n$.

9) *Outras soluções de* $H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$. *Degenerescência. Limitação desta.*

Acabámos de ver que E_0 não depende de *todos* os números quânticos n_k, l_k, m_{lk}, m_{sk}. Isto significa que no produto $\Psi\ (x_1 | n_1) \ldots \Psi\ (x_N | n_N)$ se podem fazer variar os n.os quânticos m_{lk} e m_{sk} sem que a energia varie. Portanto, em geral há mais do que um produto de funções correspondente a um dado valor, E_0, da energia; isto é, há *degenerescência.*

Note-se que a *degenerescência* ou multiplicidade das soluções de energia E_0, não é devida sòmente à causa que fica apontada. Pode ser também devida ao facto de, por exemplo, o produto

$$\Psi\ (x_2 \mid n_1)\ \Psi\ (x_1 \mid n_2)\ \Psi\ (x_3 \mid n_3) \ldots \Psi\ (x_N \mid n_N)$$

também constituir uma solução com a mesma energia E_0. Representemos por Π_j um dos produtos que satisfazem a $H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$ e suponhamos que há t produtos Π_j linearmente independentes uns dos outros, isto é, tais que $c_1 \Pi_1 + \ldots + c_t \Pi_t \neq 0$; os símbolos $c_1, \ldots, c_t$ respresentam constantes. A grandeza

$$\Pi = \sum_{j=1}^{j=t} c_j \Pi_j$$

constitui também uma solução de $H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$; com efeito

$$H_0 \Pi = H_0 \sum_{j=1}^{j=t} c_j \Pi_j = \sum_{j=1}^{j=t} c_j (H_0 \Pi_j) = \sum_{j=1}^{j=t} c_j (E_0 \Pi_j) = E_0 \sum_{j=1}^{j=t} c_j \Pi_j = E_0 \Pi\ .$$

Isto é, qualquer combinação linear de produtos Π_j satisfaz à equação e com o mesmo valor E_0 da energia. Portanto nêste caso não há só *t* soluções possíveis, mas sim uma infinidade.

Note-se, porém, que há factos que limitam a degenerescência. Um dêles é o de se tornar impossível estabelecer distinção por meio de experiências entre duas partículas da mesma espécie coexistentes no mesmo sistema, entre dois protões, por exemplo, ou entre dois electrões. Consideremos as duas funções

$$\Psi\ (x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2, \ldots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N) \quad \text{e}$$
$$\Psi\ (x_2, y_2, z_2, \sigma_2, x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \ldots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N)$$

e designemos a segunda destas funções por $P_{1,2} \Psi$. Se não se podem distinguir um do outro dois electrões do sistema, a probabilidade $\Psi^* \Psi\ dx_1\ dy_1 \ldots dz_N$ tem de ser igual a $(P_{1,2} \Psi)^* (P_{1,2} \Psi)\ dx_1\ dy_1 \ldots dz_N$, isto é, teremos de ter

$$| \Psi |^2 = | P_{1,2} \Psi |^2$$

e, portanto será necessàriamente

$$P_{1,2} \Psi = e^{i\delta} \Psi\ .$$

Apliquemos segunda vez a permutação $P_{1,2}$; vem:

$$P_{1,2} (P_{1,2} \Psi) = e^{i\delta} (P_{1,2} \Psi) = e^{i2\delta} \Psi\ .$$

Mas se trocarmos duas vezes seguidas duas partículas, teremos voltado à disposição inicial, isto é, $P_{1,2} (P_{1,2} \Psi) = \Psi$; logo $e^{i2\delta} \Psi = \Psi$, $e^{i2\delta} = 1$ e $e^{i\delta} = \pm 1$. Isto é

$$\boxed{P_{1,2} \Psi = \pm \Psi\ .}$$

Se em vez de considerarmos a troca, $P_{1,2}$, entre dois electrões, considerarmos uma permutação P dos electrões do átomo, verificaremos que P se pode sempre decompor numa série de trocas $P_{\alpha,\beta}\, P_{\gamma,\delta} \ldots P_{\xi,\varkappa}\, P_{\lambda,\tau}$. Ora demonstra-se que, se para uma troca determinada, $P_{\lambda,\tau}$ por exemplo, fôr $P_{\lambda,\tau}\, \Psi = -\Psi$, também é $P_{\xi,\varkappa}\, \Psi = -\Psi$ para uma outra troca qualquer, $P_{\xi,\varkappa}$; o mesmo é válido para o sinal $+$. Nestas condições temos, designando por k a unidade (ou o n.º -1):

$$P\,\Psi = P_{\alpha,\beta}\, P_{\gamma,\delta} \ldots P_{\xi,\varkappa}\, P_{\lambda,\tau}\, \Psi = k\, P_{\alpha,\beta}\, P_{\gamma,\delta} \ldots P_{\xi,\varkappa}\, \Psi = k^2\, P_{\alpha,\beta}\, P_{\gamma,\delta} \ldots \Psi = k^p\, \Psi;$$

p representa o número de trocas em que P foi decomposto.

Isto significa que há só dois tipos de funções Ψ, o daquelas para as quais é $P\,\Psi = \Psi$ (funções simétricas) e o daquelas para as quais é $P\,\Psi = (-1)^p\,\Psi$ (funções anti-simétricas). As funções anti-simétricas são as únicas compatíveis com o princípio da exclusão de Pauli e por isso são também as únicas que convém tomar como soluções da equação de Schrödinger. Portanto o produto $\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N)$ não convém como solução, pois não é uma função anti-simétrica. Podemos, porém, servir-nos dêle para construir funções anti-simétricas. Consideremos a função

$$G\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N) = \frac{1}{N!} \sum_{\text{permut}} (-1)^p\, P\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N)$$

em que é $P\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N) = \Psi(x_{\alpha_1} \mid n_1) \ldots \Psi(x_{\alpha_N} \mid n_N)$. Esta função é anti-simétrica. Com efeito, na função

$$P_{1,2}\, G\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N)$$

existem tôdas as permutações possíveis (N!) do conjunto $x_1, x_2, \ldots, x_N$, tal como em $G\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N)$; logo $P_{1,2}\, G\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N)$ é uma soma de N! parcelas iguais em valor absoluto às N! de $G\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N)$; e p cresce de uma unidade em tôdas as parcelas quando se passa de G para $P_{1,2}\, G$, donde se segue, pondo (-1) em factor comum,

$$P_{1,2}\, G\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N) = (-1)\frac{1}{N!}\Sigma(-1)^p P\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N) = (-1)\, G\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N);$$

e finalmente

$$\boxed{P\, G\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N) = (-1)^p\, G\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N).}$$

Demonstra-se além disso que a função $\sum_{\text{permut}} c\, P\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N)$, caso seja antissimétrica, é necessàriamente igual a $G\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N)$ àparte um factor de proporcionalidade. Esta função é, pois, única. Chegamos assim à solução da equação de Schrödinger para o operador H_0,

$$A_0 = G\,\Psi(x_1 \mid n_1) \ldots \Psi(x_N \mid n_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi(x_1 \mid n_1) & \Psi(x_2 \mid n_1) & \ldots\ldots & \Psi(x_N \mid n_1) \\ \Psi(x_1 \mid n_2) & \Psi(x_2 \mid n_2) & \ldots\ldots & \Psi(x_N \mid n_2) \\ \vdots & \vdots & \ldots\ldots & \vdots \\ \Psi(x_1 \mid n_N) & \Psi(x_2 \mid n_N) & \ldots\ldots & \Psi(x_N \mid n_N) \end{vmatrix}.$$

As funções A_0 cuja expressão acabamos de escrever têm uma importância muito grande na resolução do nosso problema. Dá-se-lhes o nome de *funções de ordem zero* e satisfazem,

como vimos, à equação $H_0 A_0 = E_0 A_0$, sendo o parâmetro E_0 igual a $\sum_k E(n_k, l_k)$. Além disso são antissimétricas, isto é, quando se trocam entre si as coordenadas de dois electrões, trocam-se duas colunas na expressão de A_0 e portanto esta muda de sinal. As funções A_0 estão de acôrdo com o princípio da exclusão de Pauli, pois no caso de haver dois conjuntos de números quânticos iguais entre si, $n_1 = n_2$, $l_1 = l_2$, $m_{l1} = m_{l2}$, $m_{s1} = m_{s2}$, A_0 apresentará duas linhas iguais e portanto será nulo; quere dizer, o respectivo estado é irrealizável.

10) *Degenerescência (continuação). Funções* Ψ ($S L M_S M_L$).

Voltemos às funções A_0.

A adopção exclusiva das funções de ordem zero, imposta pelo princípio da exclusão de Pauli, faz desaparecer a degenerescência devida à permutação de electrões. Ainda fica, porém, a degenerescência devida ao facto de E_0 não depender dos números quânticos m_{lk} e m_{sk}, quere dizer, a uma dada energia, $E_0 = \sum_{k=1}^{N} E(n_k, l_k)$, correspondem em geral muitas funções A_0. Às vezes há só uma função A_0, como por exemplo no caso da configuração electrónica $n s^2$, constituída por dois electrões, em que os dois números quânticos n_k são ambos iguais a um mesmo valor numérico n e em que os números quânticos l_k são ambos nulos. O único caso possível de A_0 é então o seguinte:

$$A_0 = \begin{vmatrix} \Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1 \mid n, o, o, +\tfrac{1}{2}) & \Psi(x_2, y_2, z_2, \sigma_2 \mid n, o, o, +\tfrac{1}{2}) \\ \Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1 \mid n, o, o, -\tfrac{1}{2}) & \Psi(x_2, y_2, z_2, \sigma_2 \mid n, o, o, -\tfrac{1}{2}) \end{vmatrix}.$$

Neste caso é sempre $m_l = o$, pois é $l = o$ por hipótese e é também $-l \leqq m_l \leqq l$ (veja-se o n.º 7).

Em geral, porém, não há uma única solução A_0 da equação $H_0 A_0 = E_0 A_0$ mas sim muitas. E destas, algumas hão de ser linearmente independentes; com efeito, se entre duas destas funções, A'_0 e A''_0, existisse *sempre* uma relação

$$c' A'_0 + c'' A''_0 = o \qquad (c', c'' \neq o)$$

teríamos

$$A''_0 = -\frac{c'}{c''} A'_0$$

e portanto a equação $H_0 A''_0 = E_0 A''_0$ podia obter-se de $H_0 A'_0 = E_0 A'_0$ por multiplicação por $-c'/c''$; ora as funções A_0 são funções normais, portanto o coeficiente $-c'/c''$ é igual à unidade, donde se segue que é necessàriamente $A'_0 = A''_0$; isto é, as funções A_0 seriam tôdas iguais entre si, o que é contra a hipótese.

Portanto, no caso de haver muitas soluções A_0, haverá entre estas um número $\nu \geqq 2$ de funções linearmente independentes, A_{0k}; e as combinações lineares entre estas, $A_0 = \sum_{k=1}^{\nu} c_k A_{0k}$ também satisfazem à equação $H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$, como se verifica repetindo o raciocínio feito atrás (veja-se o n.º 9); e o parâmetro E_0 ainda igual a $\sum_{k=1}^{N} E(n_k, l_k)$. Isto significa que, caso haja degenerescência, o número de funções próprias correspondentes a um determinado valor da energia é infinito.

Na expressão de A_o figuram como *base* as ν funções $A_{o1}, A_{o2}, \ldots, A_{o\nu}$. Mas nós podemos mudar de base. Consideremos as funções

$$A'_{om} = \sum_{k=1}^{\nu} a_{mk} A_{ok} \ldots\ldots\ldots\ldots m = 1, 2, \ldots, \mu,$$

em que os símbolos a_{mk} representam constantes.

A função

$$A'_o = \sum_{m=1}^{\mu} c'_m A'_{om} = \sum_{m=1}^{\mu} c'_m \sum_{k=1}^{\nu} a_{mk} A_{ok} = \sum_{k=1}^{\nu} \left(\sum_{m=1}^{\mu} c'_m a_{mk} \right) A_{ok} = \sum_{k=1}^{\nu} c_k A_{ok},$$

em que os c'_m são constantes e $c_k = \sum_{m=1}^{\mu} c'_m a_{mk}$, também satisfaz a $H_o \Psi_o = E_o \Psi_o$ com $E_o = \sum_{k=1}^{N} E(n_k, l_k)$, tal como acontecia antes; as funções A'_{om} também podem, pois, servir de *base*. E não há uma só base para representar as funções A_o, mas sim muitas.

Ora há uma base que oferece um interêsse muito particular; é aquela cujas funções é costume representar por $\Psi(S\ L\ M_S\ M_L)$. Como veremos, estas funções representam estados próprios das observáveis $\vec{S}^2, \vec{L}^2, S_z, L_z$ em que é $\vec{S} = \sum_{k=1}^{N} \vec{S}_k$; $\vec{L} = \sum_{k=1}^{N} \vec{L}_k$; $S_z = \sum_{k=1}^{N} S_{zk}$; $L_z = \sum_{k=1}^{N} L_{zk}$. Como se trata duma nova base, cada função $\Psi(S\ L\ M_S\ M_L)$ é uma função linear de $A_{o1}, A_{o2}, \ldots, A_{o\nu}$; isto é:

$$\Psi(S\ L\ M_S\ M_L) = \sum_{k=1}^{\nu} c_k A_{ok}$$

em que os c_k representam constantes. Por conseguinte

$$H_o \Psi(S\ L\ M_S\ M_L) = \left(\sum_{k=1}^{N} E(n_k, l_k) \right) \Psi(S\ L\ M_S\ M_L).$$

Como mais tarde veremos, o interêsse destas funções reside em que são as funções próprias do hamiltoniano $H_o + H_1$, isto é, no facto de ser

$$(H_o + H_1) \Psi(S\ L\ M_S\ M_L) = E_1 \Psi(S\ L\ M_S\ M_L).$$

Antes, porém, de considerarmos êste desenvolvimento, detenhamo-nos nas relações de comutabilidade existentes entre os operadores $\vec{L}^2, \vec{S}^2, L_z, S_z$ e nas conseqüências que daí advêm.

11) *Comutabilidade de operadores. Suas conseqüências.*

Como havemos de ver, os operadores $\vec{L}^2_{op}$, $\vec{S}^2_{op}$, $L_{z\,op}$ e $S_{z\,op}$ (daqui em diante designados abreviadamente por $\vec{L}^2$, $\vec{S}^2$, L_z, S_z) comutam dois a dois. Êste facto reveste uma importância grande no nosso estudo. Antes de verificarmos que estes operadores comutam, vejamos que conseqüências advêm do facto de dois operadores α e β comutarem.

Comecemos por considerar dois operadores quaisquer, α e β, ignorando de início se comutam ou não. Suponhamos que existem funções próprias simultâneas, Ψ, dêstes dois

operadores, isto é, que se verificam as condições $\alpha\Psi = a\Psi$ e $\beta\Psi = b\Psi$ em que a e b são valores numéricos. Temos: $\alpha(\beta\Psi) = \alpha(b\Psi) = b(\alpha\Psi) = ab\Psi$; e $\beta(\alpha\Psi) = \beta(a\Psi) = a(\beta\Psi) = ab\Psi$; logo $\alpha(\beta\Psi) = \beta(\alpha\Psi)$, isto é, os dois operadores α e β comutam. Conclui-se que se dois operadores têm funções próprias simultâneas, tais operadores comutam necessàriamente.

Vejamos agora se a inversa é verdadeira.

Consideremos dois operadores α e β que satisfaçam a $\alpha\beta\Psi = \beta\alpha\Psi$; suponhamos que Ψ é função própria de α, ou seja que é $\alpha\Psi = a\Psi$, em que a é um valor numérico.

Temos:

$$\alpha(\beta\Psi) = \beta(\alpha\Psi) = \beta(a\Psi) = a(\beta\Psi),$$

isto é, a função $\beta\Psi$ também é uma função própria do operador α.

Podem-se então dar dois casos. O primeiro é o de ser $\beta\Psi = b\Psi$, em que b é um valor numérico; então a função Ψ é também uma função própria de β.

O segundo caso é o de ser $\beta\Psi \neq b\Psi$. Então há duas funções, Ψ e $\beta\Psi$ que não são proporcionais uma à outra, isto é, que são linearmente independentes, e que satisfazem à equação $\alpha\Psi = a\Psi$, ambas com o mesmo valor próprio a. Isto significa que há uma infinidade de funções que satisfazem a esta equação sempre com o valor próprio a. Seja ν o número *máximo* de funções linearmente independentes que satisfazem à equação considerada; é manifestamente $\nu \geq 2$. A expressão geral duma solução é $\sum_{i=1}^{\nu} c_i \varphi_i$ designando por $\varphi_1, \ldots, \varphi_i, \ldots, \varphi_\nu$ as ν funções linearmente independentes. A partir destas podem-se sempre obter, por combinações lineares, ν funções que também são soluções, que também são linearmente independentes e, além disso, que são ortogonais e normais. Sendo assim, podemos supor desde já que as funções φ_i são ortogonais e normais, isto é, que temos $\int \varphi_i^* \varphi_i = 1$ e $\int \varphi_i^* \varphi_k = 0$ para $i \neq k$.

Como $\beta\Psi$ é uma solução para o valor próprio a, temos que será

$$\beta\Psi = \sum_{i=1}^{\nu} c_i \varphi_i .$$

Para $\Psi = \varphi_k$ temos

$$\beta\varphi_k = \sum_{i=1}^{\nu} c_{ki} \varphi_i .$$

Os coeficientes c_{ki} são fáceis de determinar. Temos, multiplicando por φ_i^* e integrando

$$\int \varphi_i^* \beta \varphi_k = \sum_{i=1}^{\nu} c_{ki} \int \varphi_i^* \varphi_i = c_{ki} ;$$

logo

$$\boxed{\beta\varphi_k = \sum_{i=1}^{\nu} \left(\int \varphi_i^* \beta \varphi_k \right) \varphi_i .}$$

Operemos agora uma mudança de base, $\phi_k = \sum_{i=1}^{\nu} c_{ki} \varphi_i$, em que $k = 1, \ldots, \nu$. Suponhamos que as funções ϕ_k são ortonormais, isto é, que temos

$$\int \phi_{k'}^* \phi_{k''} = \sum_{i'=1}^{\nu} \sum_{i''=1}^{\nu} c_{k'i'}^* c_{k''i''} \int \varphi_{i'}^* \varphi_{i''} = \sum_{i'=1}^{\nu} c_{k'i'}^* c_{k''i'} = \begin{cases} 0 \rightarrow k' \neq k'' \\ 1 \rightarrow k' = k'' \end{cases} .$$

As funções ϕ_k são funções próprias de α com o valor próprio a, pois

$$\alpha\,\phi_k = \alpha \sum_l c_{kl}\,\varphi_l = a \sum_l c_{kl}\,\varphi_l = a\,\phi_k \ .$$

Portanto $\beta\,\phi_{k''} = \sum_{k'=1}^{\nu} \left(\int \phi_{k'}^{*}\,\beta\,\phi_{k''} \right) \phi_{k'}$; para termos $\beta\,\phi_{k''} = b\,\phi_{k''}$, isto é, para que $\phi_{k''}$ também seja uma função própria de β, basta que seja $\int \phi_{k'}^{*}\,\beta\,\phi_{k''} = 0$ para $k'' \neq k'$. Ora demonstra-se que é sempre possível encontrar coeficientes c_{kl} tais que as funções ϕ_k satisfaçam a esta condição. Concluimos assim que quando dois operadores α e β comutam há sempre funções que sejam simultâneamente funções próprias dos dois operadores. Êste argumento torna-se fàcilmente extensível a um número de operadores maior do que dois.

12) *Os operadores* $\vec{L}^2$, $\vec{S}^2$, L_z, S_z *comutam dois a dois. Significado dos operadores* S_x, S_y, S_z.

Comecemos por considerar um átomo com um único electrão.

$\vec{L}$ é o operador correspondente ao momento angular do movimento orbital. Êste momento angular foi representado no n.º 2 sob a forma $\left(\vec{r} \wedge \vec{p}\right)$; as suas componentes são pois, na teoria clássica,

$$\begin{cases} \left(\vec{r} \wedge \vec{p}\right)_x = y\,p_z - z\,p_y \\ \left(\vec{r} \wedge \vec{p}\right)_y = z\,p_x - x\,p_z \\ \left(\vec{r} \wedge \vec{p}\right)_z = x\,p_y - y\,p_x \ . \end{cases}$$

As componentes do operador $\vec{L}$ obtêm-se substituindo nas expressões anteriores p_x, p_y, p_z por $(h/2\pi i)\,\partial/\partial x$, $(h/2\pi i)\,\partial/\partial y$, $(h/2\pi i)\,\partial/\partial z$. Logo

$$\begin{cases} L_x = \dfrac{h}{2\pi i}\left(y\dfrac{\partial}{\partial z} - z\dfrac{\partial}{\partial y}\right) \\ L_y = \dfrac{h}{2\pi i}\left(z\dfrac{\partial}{\partial x} - x\dfrac{\partial}{\partial z}\right) \\ L_z = \dfrac{h}{2\pi i}\left(x\dfrac{\partial}{\partial y} - y\dfrac{\partial}{\partial x}\right) \ . \end{cases}$$

Se no átomo houver N electrões o momento angular total é $\sum_{k=1}^{N} \left(\vec{r}_k \wedge \vec{p}_k\right)$. As componentes do operador $\vec{L}$ são então:

$$\begin{cases} L_x = \dfrac{h}{2\pi i}\sum_{k=1}^{N}\left(y_k\dfrac{\partial}{\partial z_k} - z_k\dfrac{\partial}{\partial y_k}\right) \\ L_y = \dfrac{h}{2\pi i}\sum_{k=1}^{N}\left(z_k\dfrac{\partial}{\partial x_k} - x_k\dfrac{\partial}{\partial z_k}\right) \\ L_z = \dfrac{h}{2\pi i}\sum_{k=1}^{N}\left(x_k\dfrac{\partial}{\partial y_k} - y_k\dfrac{\partial}{\partial x_k}\right) \ . \end{cases}$$

Calculemos a expressão $L_{kx} L_{ly} - L_{ly} L_{kx}$. Temos:

$$L_{kx} L_{ly} - L_{ly} L_{kx} = \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \cdot \left\{ \left(y_k \frac{\partial}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial}{\partial y_k}\right)\left(z_l \frac{\partial}{\partial x_l} - x_l \frac{\partial}{\partial z_l}\right) - \left(z_l \frac{\partial}{\partial x_l} - x_l \frac{\partial}{\partial z_l}\right)\left(y_k \frac{\partial}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial}{\partial y_k}\right) \right\}.$$

Podem-se dar dois casos: ou é $k = l$, ou $k \neq l$. Para $k \neq l$ vê-se que a expressão precedente é nula; mas para $k = l$ obtém-se o resultado $-(h/2\pi i) L_{kz}$ ao efectuar as derivações e a redução dos termos semelhantes.

Logo

$$L_{kx} L_{ly} - L_{ly} L_{kx} = \begin{cases} -(h/2\pi i) L_{kz} \longrightarrow k = l \\ 0 \longrightarrow k \neq l \end{cases}.$$

Por permutações circulares, obter-se-ia também

$$L_{ky} L_{lz} - L_{lz} L_{ky} = \begin{cases} -(h/2\pi i) L_{kx} \ldots\ldots\ldots\ldots & k = l \\ 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & k \neq l \end{cases}$$

$$L_{kz} L_{lx} - L_{lx} L_{kz} = \begin{cases} -(h/2\pi i) L_{ky} \ldots\ldots\ldots\ldots & k = l \\ 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & k \neq l \end{cases}.$$

Consideremos agora a expressão $L_x L_y - L_y L_x$. Temos:

$$L_x L_y - L_y L_x = \sum_{k=1}^{N} L_{kx} \sum_{j=1}^{N} L_{jy} - \sum_{j=1}^{N} L_{jy} \sum_{k=1}^{N} L_{kx} = \sum_{\substack{k,j=1 \\ k \neq j}}^{N} (L_{kx} L_{jy} - L_{jy} L_{kx}) + \sum_{k=1}^{N} (L_{kx} L_{ky} - L_{ky} L_{kx}).$$

Como para $k \neq j$ é $L_{kx} L_{jy} - L_{jy} L_{kx} = 0$, temos:

$$L_x L_y - L_y L_x = \sum_{k=1}^{N} (L_{kx} L_{ky} - L_{ky} L_{kx}) = -\frac{h}{2\pi i} \sum_{k=1}^{N} L_{kz} = -\frac{h}{2\pi i} L_z,$$

com mais duas expressões similares obtidas por permutações circulares; isto é, os operadores correspondentes às componentes do vector resultante, $\vec{L}$, satisfazem às mesmas condições que os operadores das componentes de cada um dos vectores componentes.

As expressões $L_x L_y - L_y L_x = -(h/2\pi i) L_z$ são, pois, gerais.

Note-se de passagem que na Mecânica Quântica todo e qualquer momento angular satisfaz, *por definição*, a estas mesmas condições; e por isso os spins electrónicos e suas resultantes satisfazem também a $S_x S_y - S_y S_x = -(h/2\pi i) S_z$.

Consideremos agora a expressão $\vec{L}^2 L_x - L_x \vec{L}^2$; temos:

$$\vec{L}^2 L_x - L_x \vec{L}^2 = (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2) L_x - L_x (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2) = L_y^2 L_x - L_x L_y^2 + L_z^2 L_x - L_x L_z^2.$$

Mas

$$L_y^2 L_x - L_x L_y^2 = L_y^2 L_x - L_y L_x L_y + L_y L_x L_y - L_x L_y^2 = L_y (L_y L_x - L_x L_y) + \\ + (L_y L_x - L_x L_y) L_y = (h/2\pi i) (L_y L_z + L_z L_y).$$

Da mesma forma se obtém

$$L_z^2 L_x - L_x L_z^2 = -(h/2\pi i) (L_y L_z + L_z L_y).$$

Substituindo na expressão de $\vec{L}^2 L_x - L_x \vec{L}^2$, temos:

$$\vec{L}^2 L_x - L_x \vec{L}^2 = (h/2\pi i) \left\{ (L_y L_z + L_z L_y) - (L_y L_z + L_z L_y) \right\} = 0 ,$$

quere dizer, os dois operadores L_x e $\vec{L}^2$ comutam um com o outro.

Chegar-se-ia evidentemente ao mesmo resultado se se tivesse tratado não de L_x mas sim de L_y ou L_z; isto é $\vec{L}^2$ comuta com cada uma das componentes de $\vec{L}$.

Note-se que o cálculo anterior é válido, não só para o vector $\vec{L}$, mas sim também para todos os conjuntos de operadores α_x, α_y, α_z que satisfazem a $\alpha_x \alpha_y - \alpha_y \alpha_x = \frac{h}{2\pi i} \alpha_z$, etc., isto é, para todos os *momentos angulares*. Ora o spin electrónico é um momento angular e portanto $\vec{S}^2$ também comuta com S_x, com S_y e com S_z.

Mas, para que existam funções Ψ (S, L, M_S, M_L) que sejam funções próprias simultâneas de $\vec{S}^2$, $\vec{L}^2$, S_z, L_z, ainda é preciso que S_z comute com L_z e com $\vec{L}^2$; e que $\vec{S}^2$ comute com L_z e com $\vec{L}^2$. Para demonstrar que estas grandezas comutam basta demonstrar que qualquer componente de $\vec{S}$, comuta com uma componente qualquer de $\vec{L}$. Se a componente de $\vec{S}$ é precisamente a S_z, a questão é evidente, pois $S_z = \sum_{k=1}^{N} S_{zk}$; as grandezas S_{zk} são as variáveis σ_k de que dependem as funções Ψ que caracterizam os estados subjectivos do sistema; e portanto, de harmonia com as regras da Mecânica Quântica, o operador correspondente a σ_k é um valor numérico constante; logo $L_l \; S_z \; \Psi = L_l \sum_{k=1}^{N} S_{zk} \Psi = \left(\sum_{k=1}^{N} S_{zk} \right) L_l \; \Psi$, isto é,

$$L_l \; S_z - S_z \; L_l = 0 ;$$

nestas expressões representou-se por L_l uma qualquer das três componentes L_x, L_y, L_z.

Consideremos, porém, uma das outras componentes de $\vec{S}$, a S_x, por exemplo. Para vermos se ela comuta com L_l temos de começar por ver que espécie de operador corresponde a esta componente de $\vec{S}$. O operador S_x não pode ser um valor numérico, pois então comutaria com S_z que é um valor numérico e $\vec{S}$ já não seria um momento angular. Acentuemos de passagem que é também a não existência de comutabilidade entre os operadores componentes de $\vec{S}$ que impede que as funções Ψ possam depender de mais do que duma dessas componentes.

A teoria do spin electrónico [1] diz-nos:

1) Que S_{kx} é um operador linear, isto é, que $S_{kx} \sum_i \Psi_i = \sum_i (S_{kx} \Psi_i)$; logo

$$S_{kx} \; \Psi \; (x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, \ldots, z_N, \sigma_N)$$

é uma soma de 2^N funções do tipo

$$S_{kx} \; \Psi_i \; (x_1, y_1, z_1, x_2, \ldots, y_N, z_N) \; \alpha \; (\sigma_1) \; \alpha \; (\sigma_2) \; \beta \; (\sigma_3) \ldots \beta \; (\sigma_{N-1}) \; \alpha \; (\sigma_N)$$

(veja-se o n.º 4);

---

[1] Veja se E. C. Kemble, The fundamental principles of quantum mechanics, pag. 513 e seguintes.

2) que esta última expressão é do tipo

$$\Psi_i\,(x_1,\, y_1,\, z_1,\, x_2,\ldots,\, y_N,\, z_N)\;\alpha\,(\sigma_1)\;\alpha\,(\sigma_2)\;\beta\,(\sigma_3)\ldots\left\{S_{kx}\;\beta\,(\sigma_k)\right\}\ldots\beta\,(\sigma_{N-1})\;\alpha\,(\sigma_N)$$

com expressões idênticas para S_{ky};

3) que é ainda:

$$\begin{cases} S_{kx}\,\alpha\,(\sigma_k) = S_x\,(\alpha\,\alpha)\;\alpha\,(\sigma_k) + S_x\,(\alpha\,\beta)\;\beta\,(\sigma_k) \\ S_{kx}\,\beta\,(\sigma_k) = S_x\,(\beta\,\alpha)\;\alpha\,(\sigma_k) + S_x\,(\beta\,\beta)\;\beta\,(\sigma_k) \end{cases}$$

em que $S_x\,(\alpha\,\alpha)$, $S_x\,(\alpha\,\beta)$, $S_x\,(\beta\,\alpha)$, $S_x\,(\beta\,\beta)$ são valores numéricos; resulta daqui que as duas funções $\Psi_i\,(x_1,\, y_1,\, z_1,\, x_2,\ldots,\, z_N)\ldots\;\alpha\,(\sigma_k)\ldots$ e $\Psi_j\,(x_1,\, y_1,\, z_1,\, x_2,\ldots,\, z_N)\ldots\;\beta\,(\sigma_k)\ldots$ do desenvolvimento de $\Psi\,(x_1,\, y_1,\, z_1,\, \sigma_1,\, x_2,\ldots,\, y_N,\, z_N,\, \sigma_N)$, são substituídas respectivamente por $\left\{S_x\,(\alpha\,\alpha)\;\Psi_i + S_x\,(\beta\,\alpha)\;\Psi_j\right\}\ldots\alpha\,(\sigma_k)\ldots$ e por $\left\{S_x\,(\alpha\,\beta)\;\Psi_i + S_x\,(\beta\,\beta)\,\Psi_j\right\}\ldots\beta\,(\sigma_k)\ldots$ no desenvolvimento de $S_{kx}\;\Psi\,(x_1,\, y_1,\, z_1,\, \sigma_1,\, x_2,\ldots,\, z_N,\, \sigma_N)$.

Nestas condições $S_{kx}\,L_l\,\Psi$ é uma soma de termos da forma $(L_l\,\Psi_i)\;\alpha\,(\sigma_1)\ldots\left\{S_{kx}\;\alpha\,(\sigma_k)\right\}\ldots\beta\,(\sigma_N)$ (representando por L_l um dos três operadores L_x, L_y, L_z); a mesma soma se obtém, manifestamente, para $L_l\;S_{kx}\;\Psi$. Logo os dois operadores S_{kx} e L_l comutam.

Obtém-se manifestamente o mesmo resultado para os operadores S_{ky} e L_l.

A comutabilidade de $\vec{S}^2$ com L_x, L_y, L_z, $\vec{L}^2$ e bem assim a de $\vec{L}^2$ com S_{kx}, S_{ky}, S_x, S_y são conseqüências imediatas.

13) *As funções de ordem zero são funções próprias simultâneas de L_z e S_z. Expressão geral das funções próprias simultâneas de L_z e S_z com valores próprios prédeterminados M_S e M_L.*

Acabámos de ver que os quatro operadores $\vec{L}^2$, $\vec{S}^2$, L_z, S_z, comutam dois a dois. Isto significa que existem funções próprias simultâneas dêstes quatro operadores, $\Psi\,(S,\, L,\, M_S,\, M_L)$.

Vimos atrás (n.º 11) que as funções próprias simultâneas de dois ou mais operadores são combinações lineares das funções próprias dum dêles. Isto significa que as funções próprias simultâneas de $\vec{L}^2$, $\vec{S}^2$, L_z e S_z são combinações lineares das funções próprias de L_z; e também o são das de S_z; e ainda o são das funções próprias simultâneas de L_z e S_z, como fàcilmente se verifica.

Dentro em pouco veremos que as funções A_0 são funções próprias simultâneas de L_z e S_z. Logo as funções próprias simultâneas de $\vec{L}^2$, $\vec{S}^2$, L_z e S_z são combinações lineares das funções de ordem zero, A_0.

Êste facto reveste para nós uma importância grande, pois como veremos, é possível calcular os elementos de matriz em relação às funções A_0 das energias de interacção electrostática e órbita-spin; e conhecendo as combinações lineares, passar-se-ia dêstes elementos de matriz para os das funções $\Psi\,(S,\, L,\, M_S,\, M_L)$.

Comecemos por ver que espécie de função é $L_z\;A_0$. Designando por P uma permutação dos N electrões do átomo temos:

$$L_z\;A_0 = L_z \sum_{\text{perm}} (-1)^p\;\Psi\,(Px_1 \mid n_1)\;\Psi\,(Px_2 \mid n_2)\ldots\Psi\,(Px_N \mid n_N) =$$

$$= \sum_{\text{perm}} (-1)^p\;L_z \left\{\Psi\,(Px_1 \mid n_1)\;\Psi\,(Px_2 \mid n_2)\ldots\Psi\,(Px_N \mid n_N)\right\}$$

designando por Px_1, Px_2, ..., as coordenadas que passam a estar no lugar de x_1, x_2, ... depois de efectuada a permutação P.

Ora $L_z = \sum_{k=1}^{N} L_{zk}$. As parcelas L_{zk}, em n.º de N, podem ser permutadas sem que isso altere a soma L_z. Logo

$$L_z = \sum_{k=1}^{N} L_{Pzk} .$$

Portanto

$$L_z A_0 = \sum_{\text{permut}} (-1)^p \left(\sum_{k=1}^{N} L_{Pzk} \right) \left\{ \Psi (P x_1 \mid n_1) \Psi (P x_2 \mid n_2) \ldots \Psi (P x_N \mid n_N) \right\}.$$

Notemos agora que L_{Pzk} é o operador diferencial $(P x_k)\ \partial/\partial\ (Py_k) - (P y_k)\ \partial/\partial\ (P x_k)$. Relembrando a expressão da derivada dum produto, verifica-se fàcilmente que é:

$$L_{pzk} \left\{ \Psi (P x_1 \mid n_1) \Psi (Px_2 \mid n_2) \ldots \Psi (P x_N \mid n_N) \right\} = \left\{ L_{pzk} \Psi (Px_1 \mid n_1) \right\} \Psi (Px_2 \mid n_2) \ldots \Psi (Px_N \mid n_N) +$$
$$+ \Psi (Px_1 \mid n_1) \left\{ L_{pzk} \Psi (Px_2 \mid n_2) \right\} \ldots \Psi (Px_N \mid n_N) + \ldots + \Psi (Px_1 \mid n_1) \Psi (Px_2 \mid n_2) \ldots \left\{ L_{Pzk} \Psi (Px_N \mid n_N) \right\}.$$

É porém evidente, dada a forma de L_{Pzk}, que as parcelas do segundo membro desta expressão são tôdas nulas à excepção de $\Psi (Px_1 \mid n_1) \ldots \left\{ L_{pzk} \Psi (Px_k \mid n_k) \right\} \ldots \Psi (Px_N \mid n_N)$; e como $L_{pzk} \Psi (Px_k \mid n_k) = m_{lk} \Psi (Px_k \mid n_k)$ temos:

$$L_{Pzk} \left\{ \Psi (Px_1 \mid n_1) \Psi (Px_2 \mid n_2) \ldots \Psi (Px_N \mid n_N) \right\} = m_{lk} \Psi (Px_1 \mid n_1) \Psi (Px_2 \mid n_2) \ldots \Psi (Px_N \mid n_N);$$

Logo, substituido em $L_z A_0$:

$$L_z A_0 = \sum_{\text{perm}} (-1)^p \left\{ \sum_{k=1}^{N} m_{lk} \right\} \left\{ \Psi (Px_1 \mid n_1) \ldots \Psi (Px_N \mid n_N) \right\} =$$

$$= \left\{ \sum_{k=1}^{N} m_{lk} \right\} \sum_{\text{perm}} (-1)^p \Psi (Px_1 \mid n_1) \ldots \Psi (Px_N \mid n_N) = \left(\sum_{k=1}^{N} m_{lk} \right) A_0.$$

Quere dizer, as funções de ordem zero são funções próprias do operador L_z com o valor próprio $\sum_{k=1}^{N} m_{lk}$.

Por um raciocinio idêntico chegar-se-ia à conclusão de que as funções A_0 são também funções próprias da componente S_z do spin total $\vec{S}$, com o valor próprio $\sum_{k=1}^{N} m_{sk}$.

Consideremos agora as funções A_{oi} cujos valores próprios, $\sum_{k=1}^{N} m_{lki}$ e $\sum_{k=1}^{N} m_{ski}$ são iguais a dois valores determinados, M_L e M_S, $\sum_{k=1}^{N} m_{lki} = M_L$ e $\sum_{k=1}^{N} m_{ski} = M_S$. Estas funções são em número infinito.

Com efeito consideremos uma função A_{oi} com $M_L = \sum_{k=1}^{N} m_{lki}$ e $M_S = \sum_{k=1}^{N} m_{ski}$; conservando, por exemplo, constantes os números quânticos l_{ki}, m_{lki} e m_{ski} $\left(\text{logo conservando constantes as grandezas } \sum_{k=1}^{N} m_{lki} \text{ e } \sum_{k=1}^{N} m_{ski}\right)$ e fazendo variar os números quânticos totais, n_{ki}, até ao infinito, obtém-se, para cada novo valor de n_{ki}, uma nova função A_{oi}, linearmente indepen-

dente das anteriores. Tôdas estas funções têm os valores próprios M_L e M_S para os operadores L_z e S_z. Além destas, ainda se podem obter outras funções linearmente independentes fazendo variar os l_{ki} e bem assim os m_{lki} e os m_{ski} — estes dois últimos, porém, com a condição de que fiquem constantes as grandezas $\sum_{k=1}^{N} m_{lki}$ e $\sum_{k=1}^{N} m_{ski}$.

Obtida tôda esta infinidade de funções linearmente independentes, A_{oi}, ainda podemos obter outras funções próprias de L_z e S_z com os valores próprios M_L e M_S, formando combinações lineares $\sum_{i=1}^{\infty} c_i A_{oi}$. Com efeito:

$$\begin{cases} L_z \sum_{i=1}^{\infty} c_i A_{oi} = \sum_{i=1}^{\infty} c_i L_z A_{oi} = M_L \sum_{i=1}^{\infty} c_i A_{oi}; \\ S_z \sum_{i=1}^{\infty} c_i A_{oi} = \sum_{i=1}^{\infty} c_i S_z A_{oi} = M_S \sum_{i=1}^{\infty} c_i A_{oi}. \end{cases}$$

Note-se que é esta a forma mais geral de função própria simultânea de L_z e S_z, com os valores próprios M_L e M_S, obtida por combinação linear de funções A_{oi}. Com efeito, consideremos uma combinação *qualquer* $\sum_i c_i A_{oi}$ que é função própria simultânea de L_z e S_z, isto é, tal que é $L_z \sum_i c_i A_{oi} = M_L \sum_i c_i A_{oi}$; $S_z \sum_i c_i A_{oi} = M_S \sum_i c_i A_{oi}$.

Temos:

$$\sum_i c_i A_{oi} = \frac{1}{M_L} . L_z \sum_i c_i A_{oi} = \frac{1}{M_L} . \sum_i c_i \left(\sum_{k=1}^{N} m_{lki} \right) A_{oi}, \text{ isto é, } \sum_i c_i \left(1 - \frac{1}{M_L} \sum_{k=1}^{N} m_{lki} \right) A_{oi} = 0;$$

como as funções A_{oi} são linearmente independentes, teremos necessàriamente $1 - \frac{1}{M_L} \sum_{k=1}^{N} m_{lki} = 0$ ou seja $\sum_{k=1}^{N} m_{lki} = M_L$. Da mesma maneira se obteria $\sum_{k=1}^{N} m_{ski} = M_S$. Isto é, da combinação linear $\sum_{i=1}^{\infty} c_i A_{oi}$ só podem fazer parte funções de ordem zero, A_{oi}, tais que $\sum_{k=1}^{N} m_{lki} = M_L$ e $\sum_{k=1}^{N} m_{ski} = M_S$.

Na combinação $\sum_{i=1}^{\infty} c_i A_{oi}$ podemos associar as funções A_{oi} por configurações electrónicas, isto é, escrever

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i A_{oi} = \sum_{\text{config. } k} \left\{ \sum_i c_{ik} A_{oik} \right\}$$

em que A_{oik} é uma função de ordem zero pertencente à configuração electrónica k. Procedendo assim notar-se-á que a soma parcial $\sum_i c_{ik} A_{oik}$ contém um número finito de parcelas, igual ao número das funções de ordem zero linearmente independentes, existentes na configuração electrónica k. Com efeito sejam N_{sk}, N_{pk}, N_{dk}, ..., os números de electrões *s*, *p*, *d*, ..., existentes na configuração *k*. O número total N de electrões é

$$N = N_{sk} + N_{pk} + N_{dk} + \ldots$$

Por convenção, um electrão *s* é um electrão cujo $l = 0$, cujo $m_l = 0$ e cujo $m_s = \pm 1/2$. Em N_{sk} electrões *s* há, pois $2 N_{sk}$ possibilidades de modificar os números quânticos, quando muito.

Num electrão *p* é $l = 1$ (também por convenção); logo $m_l = -1, 0, 1$; e $m_s = \pm 1/2$. O número total de possibilidades, com N_{pk} electrões é de $6 N_{pk}$.

Vê-se, pois, que o número total de possibilidades de fazer variar os números quânticos na configuração k, ou seja o número total de funções de ordem zero, *é quando muito*, igual a $(2N_{sk})(6N_{pk})(10N_{dk})$ ... Êste número é necessàriamente finito e baixará se na configuração houver *electrões equivalentes*, isto é, conjuntos de números quânticos com o mesmo n e com o mesmo l; êste abaixamento é uma conseqüência da validez do princípio da exclusão de Pauli.

Ora bem; *é entre as combinações lineares* $\sum_i c_{ik} A_{0ik}$ *de funções de ordem zero tôdas pertencentes à mesma configuração electrónica* k *e tôdas com o mesmo* $\sum_{r=1}^{N} m_{likr}$ *e com o mesmo* $\sum_{r=1}^{N} m_{sikr}$, *que se encontram as funções* $\Psi(S\,L\,M_S\,M_L)$.

14) *O operador* $\vec{\alpha}^2$ *em que* $\vec{\alpha}$ *satisfaz a* $\alpha_x\alpha_y - \alpha_y\alpha_x = -(h/2\pi i)\,\alpha_z$. *Expressões de* $(L_x \pm i L_y) A_0$ *e* $(S_x \pm i S_y) A_0$.

Para verificarmos a veracidade da afirmação feita no final do número precedente é necessário começar por ter presente o seguinte.

Do facto dum vector $\vec{\alpha} \equiv (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ satisfazer a $\alpha_x\alpha_y - \alpha_y\alpha_x = -(h/2\pi i)\,\alpha_z$, com mais duas equações obtidas desta por permutações circulares, deriva necessàriamente:

1) Os operadores α_z e $\vec{\alpha}^2$ comutam um com o outro (veja-se o n.º 12); portanto existem funções próprias simultâneas dêstes dois operadores; designaremos estas funções próprias por $\Psi(a, m)$;

2) As funções $\Psi(a, m)$ satisfazem a [1]

$$\vec{\alpha}^2\,\Psi(a, m) = \left(\frac{h}{2\pi}\right) a\,(a+1)\,\Psi(a, m)$$

em que a é um número inteiro e positivo; a

$$\alpha_z\,\Psi(a, m) = \frac{h}{2\pi}\,m\,\Psi(a, m) \qquad m = -a, -a+1, \ldots, a-1, a$$

e a

$$(\alpha_x \pm i\,\alpha_y)\,\Psi(a, m) = \frac{h}{2\pi}\sqrt{(a \mp m)(a \pm m + 1)}\;\Psi(a, m \pm 1).$$

Estas relações são válidas para qualquer momento angular, portanto para $\vec{L}$, $\vec{S}$, $\vec{L}_k$, $\vec{S}_k$. As componentes de α satisfazem à relação

$$(\alpha_x + i\,\alpha_y)(\alpha_x - i\,\alpha_y) = \vec{\alpha}^2 - \alpha_z^2 + \frac{h}{2\pi}\,\alpha_z;$$

O produto $(\alpha_x + i\,\alpha_y)(\alpha_x - i\,\alpha_y)$ é, pois, uma função exclusiva de $\vec{\alpha}^2$ e α_z; as funções próprias simultâneas de $\vec{\alpha}^2$ e α_z, $\Psi(a, m)$, são pois funções próprias de $(\alpha_x + i\,\alpha_y)(\alpha_x - i\,\alpha_y)$.

---

[1] A demonstração destas relações pode ver-se por exemplo em Condon e Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge, 1935, págs. 46 a 48.

Uma combinação linear, $\sum_{i=1}^{\nu} c_{ik} A_{oik}$, de funções de ordem zero, A_{oik}, pertencentes à configuração electrónica k, é função propria de L_z, como vimos; se fôr também função própria de $\vec{L}^2$, é função própria de $(L_x + i L_y)(L_x - i L_y)$; inversamente, se fôr função própria de $(L_x + i L_y)(L_x - i L_y)$ é-o também de $\vec{L}^2$. Vejamos, pois, que espécie de função é $(L_x \pm i L_y) A_{oik}$.

Temos:

$$(L_x \pm i L_y) A_0 = \sum_{\text{permut}} (-1)^p (L_x \pm i L_y) \{ \Psi (Px_1 | n_1) \ldots \Psi (Px_N | n_N) \} =$$

$$= \sum_{\text{permut}} (-1)^p \sum_{k=1}^{N} (L_{Px_k} \pm i L_{Py_k}) \{ \Psi (Px_1 | n_1) \ldots \Psi (Px_N | n_N) \} .$$

Mas $L_{Px_k} \pm i L_{Py_k}$ é um operador diferencial que só depende das coordenadas Px_k, Py_k e Pz_k do electrão Pk. Por isso, tal como para L_{zk} será:

$$(L_{Px_k} \pm i L_{Py_k}) \{ \Psi (Px_1 | n_1) \ldots \Psi (Px_N | n_N) \} = \Psi (Px_1 | n_1) \ldots \{ (L_{Px_k} \pm i L_{Py_k}) \Psi (Px_k | n_k) \} \ldots \Psi (Px_N | n_N);$$

e também

$$(L_{Px_k} \pm i L_{Py_k}) \Psi (Px_k | n_k) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{(l_k \mp m_{lk})(l_k \pm m_{lk} + 1)} \quad \Psi (Px_k | n_k, l_k, m_{lk} \pm 1, m_{sk}) .$$

Portanto

$$(L_x \pm i L_y) A_o = \sum_{\text{perm}} (-1)^p \sum_{k=1}^{N} \frac{h}{2\pi} \sqrt{(l_k \mp m_{lk})(l_k \pm m_{lk} + 1)} \quad \Psi (Px_1 | n_1) \Psi (Px_2 | n_2) \ldots$$

$$\ldots \Psi (Px_k | n_k, l_k, m_{lk} \pm 1, m_{sk}) \ldots \Psi (P_N | n_N) =$$

$$= \frac{h}{2\pi} \cdot \sum_{k=1}^{N} \sqrt{(l_k \mp m_{lk})(l_k \pm m_{lk} + 1)} \sum_{\text{perm}} (-1)^p \Psi (Px_1 | n_1) \Psi (Px_2 | n_2) \ldots$$

$$\ldots \Psi (Px_k | n_k, l_k, m_{lk} \pm 1, m_{sk}) \ldots \Psi (Px_N | n_N) .$$

Ponhamos em evidência os números quânticos m_{lk} das funções A_o, isto é, façamos $A_o = A (m_{l1}, m_{l2}, \ldots, m_{lN})$; vem:

$$(L_x \pm i L_y) A (m_{l1}, m_{l2}, \ldots, m_{lN}) = \frac{h}{2\pi} \sum_{k=1}^{N} \sqrt{(l_k \mp m_{lk})(l_k \pm m_{lk} + 1)} \, A (m_{l1}, m_{l2}, \ldots, m_{lk} \pm 1, \ldots, m_{lN}).$$

Quere dizer, se A_o for um estado próprio de L_z com o valor próprio $M_L = \sum_{k=1}^{N} m_{lk}$, isto é, se fôr $L_z A_o (M_L) = (h/2\pi) M_L A_o (M_L)$, a função $(L_x \pm i L_y) A_o (M_L)$ é uma combinação linear de funções próprias de L_z com o valor próprio $M_L \pm 1$, isto é,

$$(L_x \pm i L_y) A_o (M_L) = (h/2\pi) \sum_{k=1}^{N} \sqrt{(l_k \mp m_{lk})(l_k \pm m_{lk} + 1)} \, . \, A_o (M_L \pm 1).$$

Da mesma maneira se obteria para o caso de $\overline{S}$:

$$(S_x \pm i\, S_y)\, A_o\, (M_S) = (h/2\pi) \sum_{k=1}^{N} \sqrt{(s_k \mp m_{sk})(s_k \pm m_{sk} + 1)}\; A_o\, (M_S \pm 1).$$

Como $s_k = 1/2$ e $m_{sk} = \pm\, 1/2$, a expressão debaixo do radical ou é nula, ou igual à unidade. Temos pois,

$$(S_x \pm i\, S_y)\, A_o\, (M_S) = (h/2\pi)\, \Sigma\, A_o\, (M_S \pm 1).$$

(Conclue no próximo número)

ALGUNS ASPECTOS DA CONSTRUÇÃO DO AEROPORTO DA PORTELA DE SACAVÉM

Aspecto durante a execução das terraplanagens

Distribuïção das britas nas valas de drenagem

Assentamento dum drêno no sub-solo das pistas

O campo da Portela comporta 4 pistas de 50 m de largura e 1.000 a 1.350 m de comprimento. O pavimento destas pistas é constituído por um tapête de betão betuminoso assente sôbre macadame; o pavimento da plataforma de estacionamento das aeronaves, por lages de betão de cimento, e as superfícies não ocupadas, pelo leito das pistas são arenosas. Cêrca de 140.000 m de canalizações asseguram a drenagem.

Construção dos macadames das pistas

Espalhamento do betão betuminoso nos pavimentos das pistas

Gradagem das terras das zonas arrelvadas

Moldagem duma lage do pavimento de betão de cimento

Uma régua vibradora acaba uma lage do pavimento de betão de cimento

Sur Quelques Points Particuliers du Problème du Graissage

Résumé de la Conférence réalisée à l'Instituto Superior Técnico, le 12 Novembre, 1942

par le Docteur LECOMTE DU NOÜY

Il semble aujourd'hui bien établi que le problème du graissage soit surtout un problème d'adsorption, c'est à dire un problème où la polarité des molécules joue un rôle prépondérant. Il est clair d'autre part, que la présence de dipoles à elle seule ne suffit pas à conférer des propriétés lubrifiantes à un liquide : s'il en était ainsi, l'eau serait un lubrifiant et nous savons que tel n'est pas le cas. Il faut encore que ces dipoles possèdent la propriété de diminuer la tension superficielle de l'eau — ce qui est une conséquence de leur nature, de leur structure chimique — et possèdent à l'état liquide, à la température ordinaire, une viscosité suffisante. La présence d'une faible proportion de dipoles dans une huile saturée — dépourvue de molécules polaires — suffit à conférer à celle-ci les propriétés d'une huile de graissage.

L'adsorption, on le sait, est une conséquence du Principe de Carnot (1824). Le mécanisme de l'adsorption obéit à la loi de Gibbs-Thomson, qu'on peut exprimer de la façon suivante : Quand, dans une solution, il existe des molécules capables de diminuer la tension superficielle et interfaciale du système, ces molécules se dirigeront vers les surfaces qui leur sont offertes et s'y fixeront, s'y adsorberont, en *diminuant la Tension de telle sorte que l'énergie libre corresponde au minimum compatible avec l'energie totale du système.* C'est le cas des molécules d'huiles non saturées, des acides gras, et de leur sels (savons), en solution dans divers solvants et dans l'eau. C'est ce qu'on appelle *l'adsorption positive.*

Quand au contraire il existe dans la solutions des molécules capables *d'augmenter* la tension superficielle, c'est à dire l'énergie libre, ces molécules *quitteront* la surface et tendront à se concentrer dans la masse : c'est le cas des sels en solution acqueuse par exemple.

Comme, d'autre part, dans ce dernier cas, le système tend vers un état d'équilibre statistique qui dépend de la concentration, il y aura toujours une certaine proportion de molécules dans la surface libre, et la tension superficielle de la solution sera *plus élevée* que la tension superficielle du solvant, mais jamais beaucoup plus éleveé.

Dans le premier cas au contraire, (cas des molécules polaires adsorbables et tensioactives), les travaux de Lord Rayleigh, de Pockels, de Devaux, de Langmuir et les nôtres ont démontré de façon claire qu'il ne s'agissait pas toujours d'un équilibre de nature statistique mais d'un équilibre statique consécutif, c'est à dire d'une fixation définitive des molécules surface-actives dans la couche superficielle. Les admirables recherches du Professeur Henri Devaux sur les corps gras moins denses que l'eau ont démontré que les molécules ainsi fixées étaient orientées et organisées en couches mono — ou pluri moléculaires. Nous avons pu montrer *(Equilibres superficiels des Solutions colloïdales)* que la grande majorité des solutions dites «colloïdales» à molécules *plus denses* que l'eau en particulier, toutes les solutions de protéines se comportaient de la même façon. En employant la méthode qu'il a inventée (compression d'une couche

monomoléculaire dans une cuve rectangulaire) et qu'on a à tort attribuée à Langmuir, Devaux a pu, pour la première fois mesurer la longueur de certaines molécules. Nous avons réussi à mesurer pour la premiére fois les 3 dimensions d'une molécule (oléate de sodium).

Au moyen de la mesure de la Tension superficielle *statique* aisément obtenue grâce au tensiomètre, j'ai pu mettre en évidence un critérium de la formation des couches monomoléculaires: ce critérium est simplement, dans le cas des molécules fortement polaires et tensio-actives, l'existence d'un *minimum absolu* de la valeur de la Tension superficielle. Le minimum correspondant à une certaine concentration se déplace naturellement si le rapport surface/volume de la solution varie, puisque, à une concentration donnée, et pour un volume donné (c'est à dire un nombre défini de molécules), il n'y a *qu'une* valeur de la surface d'adsorption qui permette aux molécules de s'organiser en couche orientée unimoléculaire. Si la surface augmente (le volume et la concentration restant constants) il se produira des «trous» dans la mosaïque moléculaire. Si la surface diminue, les molécules chevaucheront les unes sur les autres. On peut donc théoriquement obtenir un minimum de la Tension superficielle à n'importe quelle concentration, à condition de faire varier le rapport S/V du système.

Or, le graissage est lui aussi un phénomène d'adsorption moléculaire: Les appareils et les méthodes que j'avais mis au point pour l'étude des solutions biologiques (serum en particulier) ont donc été tout naturellement appliquées à l'étude des lubrifiants en général, qui devient ainsi l'étude de la polarité des molécules.

La qualité d'une huile dépend, dans une large mesure, de sa richesse en dipoles adsorbables. L'adsorption se produisant sur toutes les surfaces de friction, les molécules solidement fixées forment un revêtement très adhérent qui empêche le contact métal-métal. Le roulement se produit donc entre deux feuillets minces de molécules orientées, serrées au contact les unes des autres, et il ne se produit pas d'usure. L'adhérence est telle qu'il arrive, dans des coussinets serrés, que l'huile entraîne des copeaux véritables de métal antifriction. C'est pourquoi certaines marques d'automobiles américaines (*Ford* par exemple) recommandent de ne pas employer d'huiles *compoundées* riches en molécules polaires. Il importe donc pour étudier les propriétés d'une huile, de pouvoir apprécier au moins grossièrement, la quantité de dipoles qu'elle contient. Or, à ce sujet, les huiles diffèrent grandement les unes des autres. Les huiles à molécules *saturées* ne contiennent pas de molécules polaires et sont de mauvaises huiles de graissage. Le type en est l'huile de vaseline. Au contraire les huiles molécules non saturées, comme par exemple les huiles d'origine végétale ou animale (huiles d'olive, de ricin, de colza, huiles de baleine, de pied de mouton, de foie de morue, etc.) sont douées de grandes qualités lubrifiantes. Le mélange des deux (huile non saturée et huile saturée) qui a pris le nom de «compoundage» permet d'améliorer considérablement les huiles de mauvaise qualité (au point de vue du graissage). Il suffit d'une très faible quantité d'huile non saturée pour confèrer à une mauvaise huile d'excellentes qualités lubrifiantes: en effet, une fois les surfaces frottantes recouvertes de leur couche adsorbée il suffit d'un nombre très faible de molécules polaires en solution pour maintenir l'intégrité de ce revêtement. Par exemple, il suffit d'ajouter 1/50.000 d'huile de ricin à une huile de paraffine pour transformer cette dernière en une huile utilisable pour le graissage.

La *Tension interfaciale statique,* entre une huile et l'eau distillée, aisément mesurée au moyen du «Tensiomètre interfacial», dont la description se trouve dans de nombreux ouvrages [1] permet de mesurer la richesse d'une huile en dipoles. En effet, une huile à molécules saturées possède une

[1] en particulier dans: Lecomt du Noüy, *Equilibres Superficiels des solutions colloïdales* (Paris, Masson, 1929 et New York, 1926) et *Méthodes physiques en biologie et en médecine,* Paris, Baillère, 1933. Egalement dans: Euken (*Physikaliche Chemie*) dans Bakker et tous les manuels américains de techniques physico-chimiques.

tension superficielle très peu différente de la tension d'huiles non saturées ; mais sa tension interfaciale sera différente. En voici quelques exemples :

	T. superficielle.	T. interfaciale.
Huile de Vaseline	32 dynes/cm	47 dynes/cm
Huile d'Olive	33 »	17 »
Huile de Ricin	36 »	15,4 »

La première (Huile de Vaseline) *ne s'étendra pas sur l'eau* et formera des lentilles liquides, parce que la différence entre la T. S. de l'eau et de l'huile (73 — 32 = 41) est *plus petite* que la valeur de la Tension interfaciale : 47. Quand, au contraire la différence est *plus grande* que la Tension interfaciale (exemple : huile d'olive 73 — 33 = = 40 > 17) l'huile *s'étend en couche mince qui peut être monomoléculaire.* Plus la Tension interfaciale d'une huile est basse, plus elle sera bonne pour le graissage (a condition naturellement de n'être pas trop oxydable, comme l'huile de lin par exemple).

Inversement, une bonne huile de Transformateur devra posséder peu de dipoles et présenter une haute tension interfaciale.

Il est clair que le *filtrage* des huiles, en offrant aux molécules une grande surface d'adsorption, tend a retenir les molécules polaires et à *diminuer les qualités lubrifiantes de l'huile.*

Nous avons montré récemment (1940 ; malheureusement je ne possède pas les références de mes deux mémoires, l'un à l'Académie des Sciences, l'autre dans *Chimie et Industrie,* 1er semestre) qu'il était possible, au moyen du tensiomètre ordinaire, d'étudier quantitativement ces phénomènes, en utilisant une méthode nouvelle et l'existence d'un phénomène nouveau.

Voici en quoi consiste essentiellement cette méthode. On verse 2 cc. d'eau distillée très propre dans un verre de montre. La Tension superficielle, à 20°, doit être de l'ordre de 72 dynes/cm. On touche ensuite la surface de l'eau ave une baguette on un fil de verre qui a été trempé dans l'huile étudiée : l'huile se répand en couche mince à la surface, ou forme des lentilles. On mesure la valeur nouvelle de la Tension, qui sera, par exemple, de l'ordre de 62 dynes. On fait plusieurs mesures pour s'assurer que cette valeur est constante. Puis on touche la surface de nouveau avec un fil de verre trempé dans de l'acide oléique par exemple, et essuyé ensuite: la tension tombe brusquement de 10 à 20 dynes suivant la quantité introduite (Fig. 1).

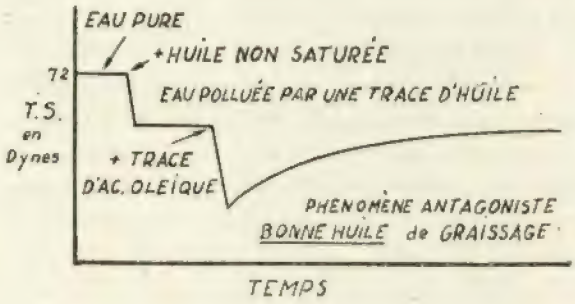


Fig. 1
Schème des variations de la T. S. statique aprés addition de traces d'Ac. oleique

On continue alors de mesurer, de cinq en cinq minutes, la tension et l'on constate l'un des deux phénomènes suivants :

1°. *Si l'huile étudiée est riche en molécules polaires,* la tension *remonte* progressivement suivant une courbe logarithmique *comme si* les molécules tensio-actives (acide oléique) étaient peu à peu bloquées ou retirées de la surface. Au bout d'un certain temps, variable suivant les conditions de l'expérience — entre 30 minutes et plusieurs heures — la tension superficielle initiale est rétablie.

2°. Si l'huile étudiée est saturée, ou pauvre en molécules polaires est nulle ou très faible (Fig. 2).

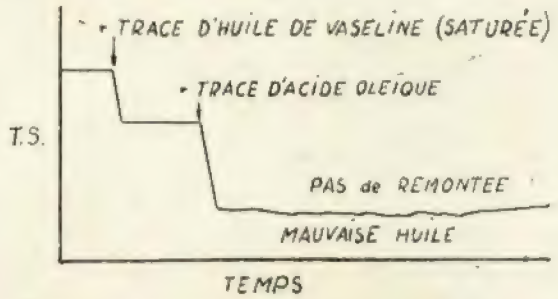


Fig. 2
Même schème avec un huile saturée impropre au graussage

Cette méthode permet de vérifiér qu'un simple filtrage sur 2 feuilles de papier filtre suffit à supprimer les dipoles dans une bonne huile de graissage, et qu'une trace d'huile végétale ou animale suffit à lui rendre ses propriétés. Il en est de même pour les huiles «usées» qui ont servi dans un moteur et les huiles chauffées. Deux heures de chauffage à 100° suffisent pour modifier les propriétés lubrifiantes d'une bonne huile: la courbe résultante est très aplatie.

Nous avons mis au point, au début de la guerre, un modèle de tensiomètre électrique entièrement automatique et enregistreur qui effectue 1 mesure toutes les 2 minutes et qui rend cette technique extrèmement aisée et frappante. Cet instrument est sur le marché en France, mais évidemment, les circonstances actuelles ne permettent pas sa construction [1].

Il est clair qu'au lieu d'acide oléique, on peut employer n'importe quel acide gras: stéarine ou autre. Cela peut être intéressant au point de vue expérimental qui n'est pas encore développé, mais les résultats les plus nets sont obtenus avec l'acide oléique qui est extrèmement tensio-actif. En employant une trace de suif (mélange complexe d'acides gras) nous avons obtenu une remontée trés lente qui a duré près de 11 heures. Un fait curieux est que la tension superficielle *finale* est parfois plus haute (1 ou 2 dynes) que la tension initiale.

---

[1] Jobin et Yvon, constructeur, Paris — Arcueil.

VIDA ESCOLAR E ASSOCIATIVA

Relatório da Direcção da "Técnica" do ano lectivo de 1941-1942

Mais uma direcção da «Técnica» presta contas de um ano de actividade, o décimo sétimo de existência da nossa Revista. Fazêmo-lo com a consciência tranqüila de quem cumpriu o seu dever.

Persistiu no nosso espírito a mesma orientação dada pelas Direcções anteriores, a qual se pode resumir na seguinte palavra: *melhorar*. Se tal, por vezes não conseguimos, houve pelo menos a mesma *preocupação*. Devido aos esforços e trabalhos persistentes, dispendidos pelos colegas que nos antecederam neste posto (nunca é demais acentuá-lo) a «Técnica» atingiu o elevado nível que hoje disfruta. Fomos, apenas, modestos continuadores da mesma missão.

A Revista percorreu inalterável o terceiro ano de guerra. Hoje, mais do que nunca, é necessário que todos contribuam, embora de diferentes maneiras, para que se prossiga nesta obra de expansão e divulgação: índice da actividade da nossa Escola. O aparecimento regular da «Técnica» traduz, pelo esfôrço e boa vontade que isso representa, o pensamento constante dos que freqüentam o I. S. T.: *servir*.

Há um ano fizemos, neste mesmo lugar, um apêlo aos nossos assinantes e amigos: um ligeiro aumento nos preços de assinatura a satisfazer na primeira apresentação do recibo pelo correio. Os motivos que nos levaram a isso foram devidos às circunstâncias criadas pela guerra, e ao agravamento das taxas postais. Todos os elementos que são necessários para a vida de uma Revista subiram de preço. Era preciso não baixar o nível da «Técnica», em prejuízo da Escola, dos nossos assinantes e de nós próprios. Quási todos compreenderam e aceitaram êste pequeno encargo. Êle foi suficiente para suprir as dificuldades presentes e remediar eventuais futuros aumentos na matéria prima de que é feita a nossa Revista.

Vejamos, agora, resumidamente a actividade da «Técnica» no decorrer do ano lectivo 1941-942.

Concluímos a publicação do curso sôbre o «Cálculo de Betão Armado aplicado aos edifícios», iniciado em Abril do ano anterior, de autoria do Prof. J. de Cang.

Esforçamo-nos por manter a colaboração de engenheiros da F. E. U. P., prosseguindo no intercâmbio técnico que deve existir entre as duas escolas de Engenharia do País.

A «Técnica» deu todo o apoio e incitamento à benéfica actividade da *Secção Cultural* da A. E. I. S. T., na realização de conferências. Sempre que nos foi possível obter os originais, deu-lhe a Revista a maior expansão.

Com o auxilio e conselhos dalguns Professores e Assistentes, e em especial do sr. Professor Vicente Ferreira, fizemos uma edição de «Tabelas Técnicas — para Engenharia Civil», trabalho de grande utilidade para todos os alunos de engenharia e engenheiros civis.

No que respeita à Biblioteca da A. E. I. S. T., continuou-se a catalogação de todos os volumes que a constituem procedendo-se simultâneamente à organização do correspondente ficheiro.

Como se poderá ver pela análise dos quadros, a seguir publicados, a revista publicou *39* artigos distribuídos por *473* páginas. Registamos uma pequena diminuïção em relação ao ano anterior. Na composição dalguns números tivemos dificuldade em adquirir original; esperamos porem, que no ano ora encetado, os Professores, Assistentes e Engenheiros desta Escola sejam os primeiros a colaborarem na «Técnica», ajudando-a com o carinho que até

QUADRO I

AUTORES	Número de artigos		Número de páginas		Em %	
	1940-41	1941-42	1940-41	1941-42	1940-41	1941-42
Professores e assistentes	15	9	113	87	21,8	18,4
Engenheiros I. S. T.	8	10	105	118	20,3	24,8
Alunos I. S. T.	7	7	33	51	6,6	10,8
Engenheiros (outras escolas)	12	4	201	42	38,9	8,9
Outros colaboradores	4	9	23	142	4,4	30,0
«Mundo Técnico»	—	—	8	11	1,6	2,3
Notas bibliográficas	—	—	2	4	0,38	0,8
Publicações recebidas	—	—	8	8	1,6	1,7
Vida escolar e associativa	—	—	23	11	4,5	2,3
	46	39	516	473	100,0	100,0

QUADRO II

ASSUNTOS	Número de artigos			Número de páginas			Em %		
	1939-40	1940-41	1941-42	1939-40	1940-41	1941-42	1939-40	1940-41	1941-42
Civil	14	22	20	168	344	232	42,3	68,4	53,8
Química	5	6	6	19	41	78	4,7	7,9	18,0
Minas	3	2	—	10	14	—	2,5	2,8	—
Electrotecnia	4	1	3	98	13	44	24,6	2,6	10,2
Mecânica	4	5	2	50	24	31	12,5	4,6	7,2
Vários	7	10	5	52	80	47	13,0	13,6	10,8
	37	46	36	397	513	432	100,0	100,0	100,0

aqui nunca lhe faltou. Estendemos êste convite a todos os outros colaboradores; a «Técnica», de futuro, continua a esperar o seu valioso auxílio.

A colaboração encontra-se dispersa por tôdas as especialidades, exceptuando *Minas*, com vantagem de *Civil*. Como sempre, para manter os números equilibrados procuramos a compensação com o «Mundo Técnico» referente à especialidade que rareava. A larga colaboração dada pelos nossos colegas, alunos do I. S. T., continua. Foi uma contribuïção valiosa de um incentivo apreciável.

Vejamos, agora, a vida financeira da «Técnica» neste ano.

Apresenta a Administração um saldo de 17.505$20, dos quais 6.545$70 de dinheiro em caixa. Temos pois um aumento de cêrca de 2.000$00 em relação à Administração anterior.

Analisemos algumas parcelas da coluna *Receitas*: —

Verificamos um aumento apreciável na *Cobrança de assinaturas*, cêrca de 9.000$00; indica-nos, como já anteriormente dissemos, que o apêlo feito aqui, há um ano, não foi em vão.

A receita *Publicação de anúncios* desceu ligeiramente, facto que se justifica pelas condições criadas pela guerra.

Na *Venda de Revistas*, quer avulso quer nas vendidas à A. E. I. S. T. mantém-se um pequeno mas consolador aumento.

Nas publicações feitas pela «Técnica», registamos uma diminuïção bastante grande, cêrca de 5.000$00. A razão desta diferença pode explicar-se, em parte, pela falta na nossa redacção das tabelas de resistência de materiais, falta que foi suprimida com a publi-

BALANÇO DA ADMINISTRAÇÃO DE 1941-42

RECEITAS		
Saldo da Administração anterior:		
Valor de compra de 10 Tít. Consol. 3 3/4 % — 1936, no valor nominal de 10.000$00	9.660$00	
Valor de compra de 1 Tít. Consol. 4 3/4 % — 1934, no valor nominal de 1.000$00 .	1.140$00	
Depósito no Banco P. C. e Ilhas	159$50	
Dinheiro em caixa	4.398$35	16.357$95
Cobrança de assinaturas		33.333$85
Publicação de anúncios		14.048$00
Venda de Revistas:		
Aos sócios da A. E. I. S. T.	11.256$00	
Avulso	3.449$00	14.705$00
Publicações:		
Venda de Tabelas, Regulamentos, Separatas, etc.		7.950$35
Subsídios:		
Do I. S. T.		2.600$00
Títulos de Crédito:		403$20
		88.398$25

DESPESAS		
Composição da Revista:		
Tipografia	43.282$30	
Gravador	9.324$15	52.606$45
Publicações:		
Regulamento de pontes	1.148$45	
Gravuras das Novas «Tabelas Técnicas» .	797$00	
Separatas	413$00	2.358$45
Despesas Gerais:		
Ordenados e Gratificações	9.797$50	
Artigos de Papelaria	1.330$85	
Transportes	324$90	
Desenhador	97$00	
Selos Fiscais	158$50	
Comissão a Angariadores	450$00	
Compra de Revistas atrasadas	304$50	12 463$25
Correio:		
Avença, Selos e registos, Impressos de cobrança		3.394$20
Biblioteca		70$70
Saldo para a Administração seguinte:		
Valor de compra de 10 Tít. Consol. 3 3/4 % — 1936, no valor nominal de 10.000$00	9.660$00	
Valor de compra de 1 Tít. Consol. 4 3/4 % — 1434, no valor nominal de 1.000$00 .	1.140$00	
Depósito no Banco P. C. e Ilhas	159$50	
Dinheiro em caixa	6.545$70	17.505$20
		88.398$25

Lisboa, I. S. T., 20 de Outubro de 1942.

cação das Tabelas Tecnicas, para Eng.ia Civil. A venda das outras publicações foi também êste ano em menor escala do que o usual em anos anteriores.

Eis, traduzida em palavras o que foi a nossa actividade. Para terminar, queremos agradecer a *todos* os que com o seu inestimável e valioso auxilio nos ajudaram a cumprir a tarefa de que fomos incumbidos, a qual transmitimos, com bastante saüdade, aos nossos continuadores na certeza que êles poderão contar com as mesmas manifestações de carinho e boa vontade por parte daqueles, que auxiliando a «Técnica», elevam o nome do I. S. T.

Nuno Leitão Abrantes
Luiz de Almeida Alves
José de Lucena
Fernando Monjardino
Francisco Almeida e Castro
José Passos Coelho
Fernando Moitinho de Almeida

CLUBE DE MATEMÁTICA DOS ALUNOS DO I. S. T.

Sob êste título fundou-se no dia 21 de Outubro próximo passado um clube, fazendo parte do departamento cultural da A. E. I. S. T., destinado fundamentalmente ao estudo de questões matemáticas relacionadas com a engenharia e a promover o gôsto pelo estudo dêsse ramo de ciência.

Êste clube já levou a efeito três colóquios e espera poder realizar um por semana, os quais serão públicos e nêles se discutirão assuntos de interêsse geral.

Todos os alunos do I. S. T. podem ser seus sócios, devendo para tanto inscrever-se durante os referidos colóquios.

A Técnica dá a sua adesão a esta iniciativa abrindo as suas páginas a artigos que êste clube lhe forneça. Também alguns Snrs. Professores prometeram a sua colaboração sob a forma de conferências.

Em virtude das suas finalidades, é de esperar da parte dos alunos da I. S. T. a maior colaboração e boa vontade pois que qualquer iniciativa neste género só poderá resultar eficaz e duradoira se poder contar com o auxílio de todos.

Completaram no ano lectivo de 1940-41 a parte escolar dos seus cursos os nossos colegas:

ENGENHARIA CIVIL

José Duro Baptista de Oliveira
Fernando de Medina Monjardino
Nuno Leitão Abrantes
António de Sousa Coutinho
Joaquim da Silva Bernardo
António Teixeira de Sampaio e José da Costa Martins
Álvaro dos Santos e Silva e Mário Tavares Mendes
Olímpio Coelho Rocha
Augusto Celestino da Costa
Pedro Baptista de Vasconcelos
Augusto Gentil Pimentel, António Damião de Melo, Jorge Carqueja Gonçalves, José Correia de Sá e Manuel de Sousa Costa
Silvério de Sousa Mendes
Pedro Franco Frazão

ENGENHARIA DE MINAS

Carlos Alves Pereira
Fernando Vilela Cordeiro
António Ribeiro de Albuquerque e Luiz Falcão Mena
João Lobato Cortesão
Fernando Vieira de Campos
Fernando Ferreira Cortez

ENGENHARIA ELECTROTÉCNICA

João Avelino da Cunha Serra
Fernando Torroais Valente e José Passos Coelho
Eduardo Correia de Matos
Rui de Abreu Ferreira
José da Silva Gil
António Azevedo Cordeiro
Eduardo Zambujinho

ENGENHARIA MECANICA

José Henrique Arandes
Francisco de Almeida e Castro
Gil Vicente Magos
António Leote do Rêgo

ENGENHARIA QUÍMICO-INDUSTRIAL

Júlio Bogarim Correia Guedes
Diógenes Machado Palha
Acácio da Conceição e Fernando Lourenço
Armando Fragoso de Matos

ALUNOS PREMIADOS NO ANO LECTIVO DE 1941-1942

PRÉMIOS

«Dr. Mira Fernandes»

Cadeiras de Cálculo Diferencial, integral e das variações e Mecânica Racional: — Aluno n.º 1165, *Júlio Rodrigues Matias.*

«Francisco da Fonseca Benevides»

Cadeira de Física Geral e Experimental: — Aluno n.º 984, *Luiz Augusto Constâncio Patkoczy de Andrade.*

«Saraiva de Carvalho»

Cadeira de Pesquiza e Exploração de Minas: — Aluno n.º 678, *António de Sacadura Ribeiro de Albuquerque.*

Último ano do curso de engenharia Electrotécnica: — «ex-aequo» Alunos n.ºs 773, *João Avelino da Rocha Cunha Serra;* 873, *Fernando Adelino Torroais Valente.*

«Bandeira de Melo»

Engenharia de Minas: — Aluno n.º 667, *Carlos Augusto Alves Pereira.*
Engenharia Electrotécnica: — não foi conferido.
Engenharia Mecânica: — Aluno n.º 776, *José Henrique Arandes.*
Engenharia Químico-industrial: — Aluno n.º 750, *Júlio Bogarim Ribeiro Correia Guedes.*

«Dr. Mário Bastos Wagner»

Destinado ao aluno mais classificado no curso da especialidade de engenharia Químico-industrial: — Aluno n.º 791, *Diógenes Carlos Loureiro Machado Palha.*

«Dr. Brito Camacho»

Destinado ao aluno que concluir com maior classificação qualquer dos cursos professados nêste Instituto: — Aluno n.º 696, *José Maria Duro Baptista de Oliveira.*

Lisboa, Secretaria do Instituto Superior Técnico, em 11 de Novembro de 1942.

DO MUNDO TÉCNICO

Construção do Dique Norte do Pôrto de Leixões

Na revista de Obras Públicas do país vizinho, datada de 1 de Junho de 1941, o engenheiro D. Luís Músquiz, publicou um artigo intitulado «Construção de um novo dique quebra-mar submerso (Pôrto de Leixões)».

Descrevia a solução adoptada, pormenorizando ainda os ensaios praticados sôbre modelos reduzidos bem como os resultados obtidos.

Como em Abril de 1942, a revista britânica «The Dock and Harbour Authority» publicasse um artigo sôbre um tema idêntico ao mencionado, foi êste trabalho transcrito para a Revista de Obras Públicas de Espanha, de Novembro do corrente ano.

Por julgarmos interessante êste último trabalho, não só por se tratar duma obra feita no nosso país como também por se fazer menção à solução do Sr. Eng.º Abecassis, para a construção do dique Norte do Pôrto de Leixões, na qual alguns detalhes construtivos são considerados como de muito interêsse, pela sua concepção e ainda pela sua novidade.

Descreve o Snr. Eng.º Abcassis a solução adoptada do quebra-mar submerso, para proteger a bôca do pôrto, solução que consiste na construção de um dique representado a tracejado na fig. 1, cuja secção transversal é indicada na fig. 2.

O artigo descreve os cuidados que se adoptaram ao projectar, para tomar em conta os assentamentos naturais duma obra assente sôbre um grande maciço de rochedos, protegendo com um revestimento de blocos artificiais, para a hipótese de se darem assentamentos de uns 2 metros.

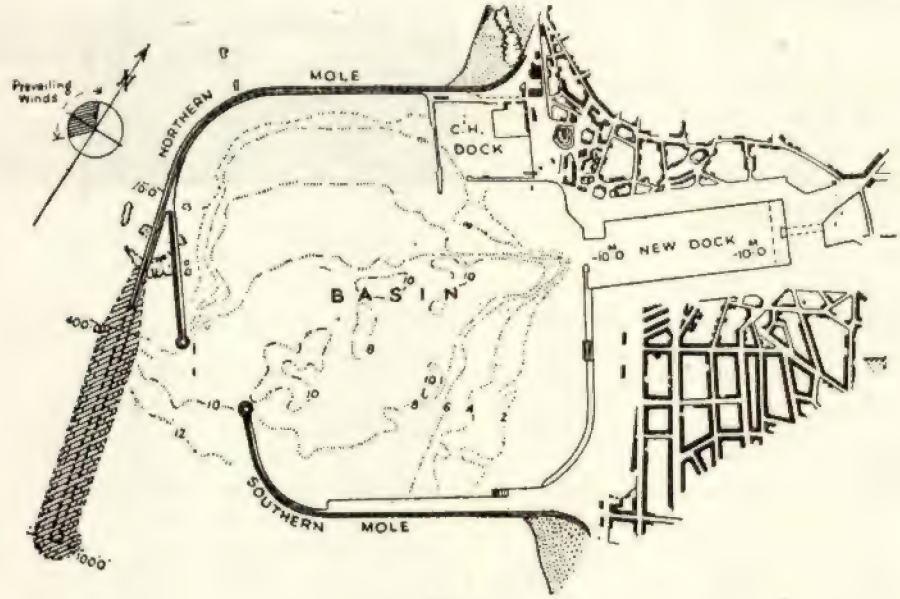


Fig. 1

Os resultados não atingiram, porém, tal cifra.

A fig. 2 mostra as secções do dique, como se projectou e como ficaram depois de assentar.

Estuda o autor o abrigo oferecido pelo dique construído e a redução da amplitude das ondas dos temporais, utilizando, para êsse efeito, os resultados dos ensaios praticados sôbre os modelos reduzidos.

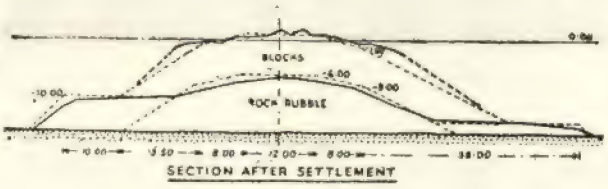


Fig. 2

Finalmente, expõe as grandes vantagens, com a construção do dique, na sedimentação das areias

arrastadas pelo mar e facilitada pela agitação produzida pelo próprio dique.

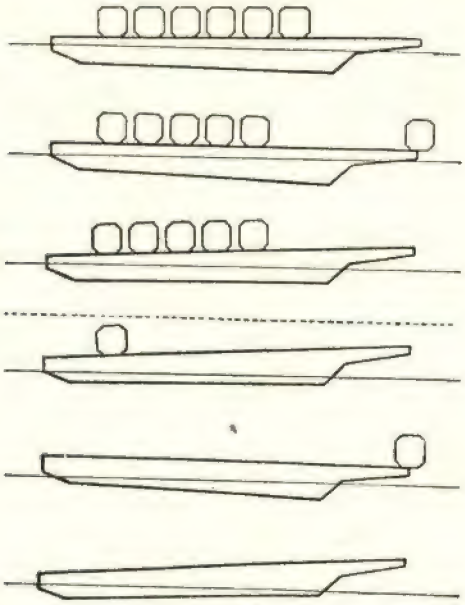


Fig. 3

Desde 1930 até 1937, foi necessário dragar, para ter a entrada livre, uma média de 215.000^{m3} de areia.

Em 1938, com o prolongamento do novo dique, só se dragaram 38.000^{m3}.

Em 1939 dragaram-se 143.000^{m3}.

Em 1940 dragaram-se 46.000^{m3}.

Em 1941 não se precisou dragar.

Fig. 4

A construção do revestimento de protecção do dique, na secção projectada, viu-se desde o princípio que não podia ser efectuada com o auxílio dos meios correntes na construção de portos.

A Sociedade encarregada da construção estudou meticulosamente êste ponto, chegando após numerosos ensaios com modelos reduzidos, à conclusão da vantagem sôbre a construção dub batelão «marieta» que deu resultados excelentes durante tôda a construção do quebra-mar.

O batelão adoptado podia transportar, ao mesmo tempo, 6 blocos artificiais de 90 toneladas.

A sua coberta (parte superior) prolongava-se pela proa, em forma de consola, que permitia o lançamento dos blocos e a sua colocação na obra a alturas superiores às previstas na secção tipo, chegando em numerosos blocos a obter-se cotas de 3 metros sôbre a superfície da água do ponto mais saliente do bloco colocado em obra.

Fig. 5

Deram-se estas sobreelevações com vista a futuros assentamentos que não se chegaram a verificar tam grandes apesar dos violentos temporais sofridos.

Na fig. 3 mostram-se uns diagramas esquemáticos do batelão e do sistema de lançamento.

As figs. 4 e 5 mostram fotografias do momento do lançamento. Pode apreciar-se nelas a excepcional forma dos blocos de 90 toneladas, formados por cubos com os vértices truncados.

Segundo o Sr. Eng. Abcassis esta forma foi adoptada com vista a facilitar a formação da secção tipo adoptada principalmente no que se refere a taludes suaves.

Nomenclatura da Aparelhagem automática industrial para baixa tensão —

Paolo Peterlongo (de l'electrotécnica)

A incerteza produzida pela diversidade de expressões empregadas para designar alguns aparelhos de larga utilização, conduz a miúdo a mal entendidos, e cria dificuldades na avaliação e na escolha dos tipos.

Respeitando projectos existentes (Vocabulaire electro-technique international I. E. C., Paris 938, com prefácio do Prof. Luigi Lombardi», vem proposto um escla-

recimento, e recomendado o abandono de vocábulos provenientes da má tradução de termos estrangeiros.

A definição genérica de interruptor, é clara e unívoca: aparelho apto a operar a abertura de um circuito.

Poder-se-ia eventualmente completá-la juntando «Sem artifícios particulares», pois que se exceptuam, por exemplo, as caixas de seccionamento e de derivação, etc., em que a ligação e a interrupção dos circuitos se efectua por meio de terminais (no original, morsetti).

Sob quási todos os outros têrmos se definem tipos particulares de interruptores automáticos e a aparelhagem derivada, enquanto reina na prática muita incerteza do significado conveniente às adaptações linguísticas e ao conhecimento de têrmos comerciais de algumas casas construtoras. Incongruência e confusão penetraram assim na nomenclatura das normas de vários países (leia-se a propósito, ditas alemãs, Roder ETZ, 24-4-941, pág. 409).

As relações internacionais de algumas das nossas indústrias (italianas), impuzeram pois a tradução em diversas línguas: A conseqüência foi pois que, hoje, se vêem apresentados, por construtores diferentes, aparelhos substancialmente diversos por funções e características, sob o mesmo nome, e vice-versa.

Êste estado de coisas é derivado do desenvolvimento sobremaneira febril, que a técnica da aparelhagem de manobra e protecção teve de sofrer no último vinténio, para satisfazer as crescentes exigências da motorização.

O índice de depreciação ou desgaste (coeficiente que para o interruptor de um motor de determinada potência toma em conta o tipo, a corrente de arranque, o modo de aplicação e de emprêgo, a freqüência horária da manobra, etc.) que, em 1907, figurava como único, para algumas máquinas ferramentas, elevou-se (por especialização), de facto, a 7000 depois de 1»30.

Também as sempre crescentes potências, em jôgo, sôbre as rêdes e cabines de transformação, exigem à aparelhagem que não é só de manobra, características próprias de interruptor de potência.

É sabido que, nem sempre, o desenvolvimento construtivo, embora intensíssimo, consegue acompanhar aquelas exigências: que admira, que a nomenclatura tenha ficado nebulosa e incompleta? Hoje, porém, o mal enraizou-se a ponto de, freqüentemente, se não poder mais entendermo-nos, senão recorrendo a longas perifrases.

O remédio pode ser procurado na unificação e no cuidado com a propriedade da terminologia com o devido respeito que merece a nossa língua.

Alguns vocábulos como salvamotor, telerruptor, guardamotor, grosseiros além de irracionais, como adiante veremos, resultados de tradução precipitada de têrmos comerciais estrangeiros, deveriam desaparecer.

Na exposição das nossas considerações, seguiremos, pelo que respeita a aparelhagem de baixa tensão, os bons projectos, ainda que embrionários, da secção 15-10 do Vocabulário Electrotécnico Internacional (que no seguimento chamaremos abreviadamente V. E. I.) e completaremos essas notas com a sugestão de alguns vocábulos que parecem actualmente aplicáveis com utilidade.

Segundo o V. E. I., interruptor automático (interruttore automatico; Selbstausschalter; Disjoncteur, ou interrupteur á ouverture automatique; Automatic circuit breaker) é um «interruptor no qual a abertura se dá automàticamente, em determinadas condições» (15-10-010). Nesta categoria classificam-se por exemplo os interruptores com relais de máxima corrente que, depois do funcionamento, só se fecham por «manobra».

Correntemente, pelo contrário entende-se, por interruptor automático, um aparelho de funcionamento automático, tanto em abertura como no fecho. E isto não é de todo ilógico.

No V. E. I. o termo de disjuntor (precioso porque breve) é reservado a outro aparelho de uso bastante raro. Porquê? A mesma notação francesa, a que o V. E. I. se refere, valoriza a nossa convicção de que «disjuntor» ou «interruptor de abertura automática seja a designação mais adequada 1.ª definição. Por mais apropriadas retenhamos ainda as definições:

Interruptor Automático: Interruptor que abre e fecha automàticamente um circuito principal. Sob esta expressão são assim geralmente classificados, não só os interruptores com comandos electromagnéticos separados de abertura e de fecho, mas ainda todos os aparelhos nos quais a interrupção e a ligação, são determinadas por uma grandeza variável eléctrica ou de outra natureza como por exemplo a pressão a temperatura, etc.

Disjuntor: «Interruptor que abre automàticamente um circuito principal». Os disjuntores de sobrecorrente poderiam ser distintos em «disjuntores de relais electro-magnéticos» e «disjuntores de relais térmicos» segundo o órgão que provoca o disparo de abertura é um relais electro-magnético ou térmico, de acção retardada (temporização), para protecção contra sobreintensidades.

Achamos necessário, nos primeiros, precisar «de relais», porque, por exemplo, disjuntor electromagnético, simplesmente se deverá entender, interruptor que abram um circuito, em seguida à acção de um electromagnete de desengate. Característicos na primeira categoria são aquêles aparelhos de alto poder de ruptura que se empregam como válvulas de potência para a protecção das instalações, contra curto circuitos, tendo, todos, contactos de forte pressão de fecho, rotura rápida, e eventualmente soprador magnético (do arco), câmara ou chaminé «extingue-arco» e desionizadores. Na segunda categoria são, por seu lado, de incluir os interruptores de relais térmicos destinados a protecção de circuitos, de motores, de reóstatos, etc.

Com descuidada concessão quanto ao rigor linguístico e técnico, mas com inegável vantágem para a imediata compressão poder-se-iam chamar disjuntores protectores. Algures se nota a palavra guardamotor (guardia motore, tradução do Alemão Motorwaechter) sôbre a inoportunidade da qual, não podem existir dúvidas.

Disjuntores de relais electromagnético e térmico são freqüentemente ouvidos chamar «magnetotérmicos». Para estes parece mais correcto, ainda que menos

usado, o termo de disjuntores electrotérmicos. O carácter electromagnético ou magnético, julga se, de facto, mais fàcilmente referido ao comando directo do interruptor, que ao eventual relais auxiliar de sobrecorrente.

A manobra de fecho ou «o engate» dos disjuntores, é feita à mão, mediante alavanca. Com a intenção de evitar que esta possa efectuar-se ainda quando persistem no circuito condições anormais, os disjuntores são munidos de um «dispositivo de livre desengate, que, então, torna a manobra ineficaz.

Contactor (contattore; einschalter (?); contacteur; contactor) e definido no V. E. I. como «aparelho no qual o elemento ou os órgãos móveis de contacto só têem uma posição de repouso, correspondente à abertura do circuito (11-10-015). Tais são os interruptores automáticos, nos quais o fecho é obtido por meio de um electromagnete e que constituem hoje não só o elemento fundamental da aparelhagem combinada, para baixa tensão e comando a distância, como também a aparelhagem destinada à protecção dos motores. São chamados também interruptores.

Ruptor (ruttore) é termo não usado na língua italiana. Aparte pois o facto que romper é exactamente o contrário de fechar, ou estabelecer um contacto, ligar, pode-se observar, que o tempo em que o comando a distância representava uma tal maravilha da técnica que os mesmos interruptores devessem ser designados sobretudo na base dessa particularidade da atitude ao realizá-lo, é já longínquo. Os contactores acoplados a relais térmicos empregam-se mais como órgãos de comando e de protecção susceptíveis de montagem na vizinhança dos motores. «Telerruptor» é uma arbitrária e grosseira tradução de uma imprópria expressão estrangeira. Seria de desejar que prevalecesse o termo «contactor» no qual o conceito do automatismo, e se quisermos o de comando a distância, está implícita, quando muito não fôsse senão pela recordação do tempo quando êsses elementos eram característicos só na aparelhagem de tracção. O tradutor alemão contribuiu decerto para a clarificação traduzindo «contactor» (contattore) por «ginschalter» (inseridor) de preferência a, por «Schuetz» ou por «Selbstschalter». As mesmas normas do V. D. E., que desconhecem por completo «Einsschalter» estatuem «Schuetz (literalmente, dique ou paratoia em italiano) para contactor, pela seguinte definição: (V. D. E. 0650, § 4, c) Schuetze, «Interruptores accionados e mantidos em posição de fecho por efeito electromagnético», e «Schuetz» (Din. V. D. E. 713): «Interruptor de tomada, fechado electromagnèticamente». Mas «Schuetz» vem também indicado como tradução de relais (05-45-085). Mas o tradutor alemão muda fàcilmente de opinião porque faz corresponder (30-20-045) a «equipamento de contactores»... Schuetzensteurung!

A definição dada pelo V. E. I. para relais (relè, Schuetz, relay) é a seguinte: «Aparelho que opera uma determinada manobra num circuito, ao realizar-se no mesmo, ou em outro circuito, certas e determinadas condições (05-45-085).

A categoria de relais compreende pois muitíssimos aparelhos: desde os contactores, que evidentemente satisfazem à definição citada, aos relais bimetálicos, térmicos de dilatação simples, aos que, por exemplo, esgotam a descarga de um condensador, etc. Com isto, a definição do V. E. I., se afasta daquela, bastante restrictiva das normas germânicas, segundo as quais relais só pode ser electrotérmico ou electromagnético (V. D. E. 0660 § 24).

Entre os relais distinguem-se por «contacto de repouso» (normalmente fechados, abrindo-se quando o relais entra em acção) e contacto de trabalho (fechando um circuito). Os relais com contacto de repouso, do tipo térmico, são conrrentemente munidos de um «dispositivo de desengate» no intuito de evitar que o respectivo contactor, no caso de ser comandado a contacto permanente (termostato, etc.) se reabra por efeito do arrefecimento periódico e consecutivo aquecimento (chamados pendulação) do relais em regime de sobrecarga. Para retomar o primitivo estado de trabalho, estes relais possuem alavanca de reengate.

Combinado com relais térmicos de protecção, o contactor tornou-se, hoje, um dos aparelhos mais espalhados nas modernas instalações industriais. E eis que ainda albuns dos «nossos» construtores, inserem nas suas publicações, termos nascidos de tradução apressada, como «telerruttore salvamotore». Mas não é raro ouvir-se falar, até, de «interruptor a distância com relais de salvamotor»! É incrível que êste modo de se exprimir continue a difundir-se.

A quem reflita, pensando em italiano (como em português), revela-se a clara diferença entre salvar e proteger; nenhum técnico de parte alguma, preconiza o provimento dos motores com dispositivos de salvamento, de preferência aos de protecção. E não se pode dizer que haja, para estes aparelhos, dificuldades de nomenclatura: «contactor de relais térmico» ou mais simplesmente «contactor protector» são designações claras, correctas e de emprêgo fácil. Outro tanto dir-se-á de «contactor de relais electromagnético» ou «contactor electrotérmico».

A designação que, no V. E. I., segue a de contactor, é definida (15-10-020) como «Aparelho no qual, o, ou os elemetnos de contacto, só têem uma posição de repouso correspondente ao fecho do circuito (Ausschalter; Rupteur; Circuit breaker), e foi traduzida em italiano por disguintore, talvez porque não houvesse outro termo breve, que designasse tal tipo de aparelho. Foi criado um evidente contraste com o vocábulo francês «disjoncteur» o qual segundo o V. E. I. não significa «disgiuntore» que é dado como tradução de «rupteur». Os aparelhos definidos mais acima, são de uso pouco comum, e representam mais uma categoria particular de relais auxiliares, que de verdadeiros interruptores. Não parece pois justificável sacrificar-lhes o termo prático de disjuntor, do qual damos acima a definição que retivemos como adequada. Tais aparelhos poderiam, pelo contrário, chamar-se «interruptores electromagnéticos de abertura» ou mais simplesmente «contactores invertidos», dado que diferem, sòmente, dos contactores, pela disposição diversa dos contactos (ditos ainda, de queda).

A «aparelhagem automática combinada» requere com freqüência, que os contactores tenham movimen-

tos ligados entre si, ou que na sucessão de operações de fecho ou de abertura seja observada certa seqüência. Estas exigências são satisfeitas por contactos denominados «auxiliares», que interrompem circuitos de comando de bobines, oportunamente. Assim como, sobretudo primitivamente, os construtores costumavam aplicar aos interruptores, contactos anti-arco, que fechavam antes, e abriam só depois, dos principais vinham com a designação de «contactos auxiliares» pelo que os anteriormente referidos, deveriam ser chamados «contactos secundários», para distingui-los dêstes.

Resumindo, coligimos, no campo da aparelhagem eléctrica industrial, uma nomenclatura que se baseia sôbre estas definições fundamentais também aplicável a aparelhagem composta, como por exemplo, para inversão, para o arranque estrêla-triângulo, para comutação de polaridade, para reóstatos, etc.:

Interruptor: «Aparelho apto a operar a abertura e o fecho de um circuito sem artifícios particulares.

Interruptor automático: «Interruptor que abre e fecha automàticamente um circuito principal».

Disjuntor: «Interruptor que abre automàticamente um circuito principal».

Contactor: «Interruptor, no qual os elementos móveis de contacto têem, como posição única de repouso, a que corresponde ao fecho do circuito».

Relais: «Aparelho que opera determinada manobra num circuito, ao realizar-se, no mesmo circuito ou noutro, certas e determinadas condições».

Nota: Não nos consta que, em português, tenha havido êrro ou dúvida, acêrca do significado de disjuntor, que, como em francês, corrobora inteiramente a opinião do autor dêste artigo, a qual opinião, em virtude do parentesco das línguas portuguesa e italiana, fàcilmente se transferem para a nossa..., e condiz perfeitamente com o uso na nossa escola.

A extracção do Bórax e o Aproveitamento Termo-Eléctrico dos Geiseres Toscanos

Os geiseres da Toscana — restos de actividades vulcânicas do período terciário — estão localizados nos altos vales dos rios Cenina e Cornia e manifestam-se numa zona de cêrca de 200 km².

O fenómeno apresenta-se com a saída de um fluido a alta temperatura (140°-205°) com uma composição volumétrica de 94 % de vapor de água e os restantes 6 % de gases, entre os quais prevalece o ácido carbónico, que contém uma pequena quantidade de ácido bórico (0,5 grs. por kg. de vapor condensado).

Tal fenómeno já era conhecido antes do século XIV; mas, só em 1777 foi objecto de estudo por parte de Hoefer, químico-farmacêutico do Gran-Duque da Toscana, que descobriu nas águas dos «lagamares» (cavidades originadas pela acção físico-química do vapor e cheias de água através da qual gorgolhava o vapor) a presença de ácido bórico ou, como lhe chamavam então, do sal sedativo de Homberg; descoberta confirmada em 1779 por Paulo Mascagni.

Esta descoberta levou alguns espíritos empreendedores a tentarem a extracção do ácido bórico das águas dos lagamares, pois que êste produto podia ser usado nas indústrias vidreiras e metalúrgicas em substituição do «tinkal» (bórax impuro) que era importado da Ásia Menor e das Índias. A primeira tentativa feita em 1815 falhou e o empreendimento foi pôsto de parte.

Em 1818, Francisco de Larderel constituiu uma sociedade, encontrando, porém, as mesmas dificuldades na protecção dos recipientes destinados à concentração contra a acidez das águas bóricas; só em 1827 essas dificuldades foram superadas, graças à idéia de Larderel de cobrir os lagamares com uma abóbada em cantaria, de modo a aproveitar o próprio vapor natural para a concentração das águas. Depois foram ideados sistemas melhores para obter uma cristalização mais perfeita do ácido bórico e aos lagamares naturais foram acrescentados outros artificiais, obtidos pela aplicação da sonda artesiana — primeira tentativa de perfuração — na pesquisa do vapor (1832). Em 1842 mais um grande passo foi dado com as «caldeiras adrianas» — do seu inventor — de plano inclinado e aquecidas pelo próprio vapor. Em 1844, o Gran-Duque Leopoldo II da Toscana premiava o esfôrço de Larderel impondo à sociedade e aos seus estabelecimentos o nome de «Larderello», que englobava todos os já existentes (Montecerboli, Castelnuovo, Sasso, Montezotondo, Lago, Lustignano e Serrazzano).

No limiar do presente século e por iniciativa do Príncipe Gironi Conti, presidente da «Società Boracifera di Larderello», e do prof. Nasini, consultor científico da sociedade, foi estudada, depois de sistemáticas pesquisas científicas, a possibilidade de utilizar o vapor como fôrça motriz e produzir racionalmente o ácido bórico e outros produtos químicos. Foram postos de parte os velhos lagamares, visto que as águas, pela sua alta temperatura e pelos agentes químicos contidos, atacavam as rochas e dissolviam-lhes os sais que, cristalizando juntamente com ácido bórico, baixavam o título dêste e tornavam ácida a solução. Com a introdução de novos sistemas de lavagem do vapor, o título do ácido bórico subiu ràpidamente de 82 % a 90 % e em seguida a 99,9 %. Iniciaram-se estudos aturados sôbre as perfurações, sôbre as medidas dos vapores e sua composição; e das primeiras pesquisas de vapor efectuadas em 1822 com as sondas artesianas passou-se depois a métodos mais perfeitos, tendo-se adoptado as sondas usadas na América, nas pesquisas mineiras e de petróleo, até que em 1929 foram experimentados tipos de máquinas potentes que permitiam aplicar na perfuração simultâneamente o batimento e a rotação da broca.

Em 1931 foi, com tais tipos de máquinas, obtido um caudal de 220.000 kg. de vapor por hora a uma pressão de 3,5 atmosferas efectivas e a uma temperatura de 205°, emanando uma profundidade de 267 m.

Um ano depois obteve-se um novo jacto com um caudal levemente inferior ao primeiro.

Actualmente a sociedade «Larderello» dispõe de cêrca de 1.500.000 kg. de vapor por hora, sendo êste vapor destinado, como já se disse, à utilização térmica e química.

Duma primeira instalação que utilizava o vapor natural para aquecer as caldeiras alimentadas com água pura (para a produção de vapor isento de gases), chegou-se em 1923-24, através de graduais transformações, a accionar directamente as turbinas por meio do vapor dos geiseres. Em 1926 foram construídos três turbo-alternadores, um de 600 kw e dois de 800 kw. Em 1930 tinha a «Larderello» quatro centrais eléctricas com um funcionamento perfeito e regular dispondo duma potência complexiva de 14.450 kw. Em 1935 foi instalada a grande central geotérmica de Sarrazzano, constituída por uma turbina de 5.000 cavalos acoplada a um alternador de 500 kw gerando corrente sob uma tensão de 4.000 — 5.000 V.

Actualmente a produção da sociedade «Larderello» é de cêrca de 500 milhões de kw h. aproximadamente, para uma potência instalada de 60.000 kw.

Como se disse, o aproveitamente das massas de vapor pode fazer-se sob as formas de:

a) utilização térmica para produção de energia eléctrica;

b) utilização química.

A utilização química dos geiseres compreende a extracção do ácido bórico e produtos bóricos, do amoníaco, do ácido carbónico, do hidrogénio sulfurado, dos gases residuais e dos gases raros.

De entre os vários compostos químicos mencionados o que logo de princípio despertou interêsse foi o ácido bórico. A totalidade da produção do ácido bórico é hoje obtida pela concentração das águas bóricas circulantes no sub-solo e das provenientes da lavagem ou da condensação do vapor natural. Até 1922 as águas bóricas eram concentradas exclusivamente com as «caldeiras Adrianas»; mas, estas foram modificadas primeiro e substituídas mais tarde pelas «caldeiras tubulares», aptas a concentrar as águas bóricas de título muito baixo, e pelas «caldeiras em pôço» modificadas ulteriormente substituindo-se as partes em cantaria por ferro. É possível obter-se com estas caldeiras uma evaporação mais que dupla relativamente às «caldeiras Adrianas» e uma eliminação total dos sais menos solúveis que o ácido bórico, permitindo assim enviar, para as instalações de cristalização, águas contendo apenas ácido bórico de modo a obter-se na primeira cristalização um produto com 99 % de pureza. Pela refinação obtém-se hoje, por meio de modernissimas instalações de cristalização, filtração e exsicação, ácido bórico até a 99 %. Outros processos técnicos perfeitos permitem a preparação do borato de sódio, utilizando, para isso, mesmo os ácidos bóricos provenientes das últimas concentrações. Preparam-se, além disso, os boratos de cálcio, de amónio e de cobre. Ultimamente ao sulfato de amónio — dado o seu baixo preço — substituiu-se a fabricação de carbonato de amónio, combinando com o amoníaco o ácido carbónico dos geiseres, sendo êste último produto antes de ser utilizado para êste fim depurado do hidrogénio sulfurado, do hidrogénio, do azoto, da metana e do hélio. O amoníaco, separado do vapor e das águas de condensação, além de permitir a produção de sulfato e de carbonato de amónio, dá também, reagindo simultâneamente com ácido carbónico e clorêto de sódio, o clorêto de amónio e o bicarbonato de sódio necessários para a produção de bórax. Depois da extracção do amoníaco, condensando o vapor residual, passa-se à separação dos outros gases.

O gás residual tem a seguinte composição centesimal: ácido carbónico, 93 %; hidrogénio sulfurado, 2 %; hidrogénio, 2 %; metana, 1,7 %; azoto, hélio, etc., 1,3 %.

O ácido carbónico é utilizado industrialmente após a separação do hidrogénio sulfurado, separação efectuada quìmicamente numa instalação especial. Nesta instalação separa-se primeiro o hidrogénio sulfurado que se obtém quási puro pela regeneração do reagente que serve para o fixar e num segundo tempo recupera-se o ácido carbónico com um alto grau de pureza. O hidrogénio sulfurado pode servir para a preparação duma série de compostos de enxofre segundo as necessidades do mercado; o ácido carbónico é comprimido, liquefeito e solidificado, ou, então, usado na preparação de outros produtos químicos.

Do gás residual (tendo a seguinte composição centesimal em volume: metana, 33 %; hidrogénio, 41 %; azoto, 25,44 % e gases raros, 0,66 %) é possível por liquefacção e rectificação separar cada um dos gases. Com êste processo foi possível obter azoto e metana puros e os gases raros com o hidrogénio residual. Extraindo o hidrogénio e depurando, com carvão activo em ar liquido, o resíduo, foi possível separar o hélio dos outros gases.

O programa dos trabalhos da Sociedade de Larderello — a única do mundo que utilizou as fôrças vulcânicas como fontes inexgotáveis de energia — tende para a utilização integral das enormes massas de vapor de que dispõe actualmente e daquelas (infinitamente maiores) de que virá a dispôr mediante perfurações racionais, de forma a obter o seu aproveitamento total, quer sob a forma de milhões de kw h., quer sob a forma de compostos e produtos indispensáveis à Indústria e ao Comércio.

GINO RIDOLFI

Finura de moagem e factor agua-cimento, em relação com o volume e a permeabilidade do cimento

Mediante determinações de volume de cimento depois da prêsa, tendo em conta as diversas finuras de moagem e o factor água-cimento, que oscila entre 35 e 70 %, obteve-se o seguinte resultado:

1 — A relação entre o volume do cimento depois da prêsa e o volume da massa antes de fazer prêsa, cresce

ao baixar o factor água-cimento até chegar a um valor dêsse factor distinto para cada grau de finura, para o qual, a relação de ambos volumes alcança 100 %.

2 — Para cada grau de finura de moagem de cimento há uma quantidade óptima e máxima de água de amassadura. Esta quantidade cresce ao aumentar a finura da moagem.

As provas e ensaios de impermeabilidade deram os seguintes resultados:

1 — Para um baixo factor água-cimento, as diferenças de permeabilidade dos provetes cilíndricos entre a parte alta e a parte baixa, eram insignificantes.

2 — Para um elevado factor água-cimento, a permeabilidade dos provetes era consideràvelmente mais alta na parte de cima que na base.

3 — As diferenças de permeabilidade (entre a parte alta e a parte baixa) diminuiam ao aumentar a finura do cimento.

4 — Ao aumentar o factor água-cimento, crescia geralmente também a permeabilidade.

5 — Para valores de factor água-cimento, compreendidos entre 35 e 50 %, descia a permeabilidade ao crescer a finura de moagem do cimento.

6 — Com o decorrer do tempo e com o aumento da temperatura de armazenagem, deminue a permeabilidade dos cimentos.

7 — A velocidade com que os cimentos se tornam impermeáveis, coincide com a sua velocidade ordinária de endurecimento.

(*J. R. Colemann* e *G. L. Corrigan*, «*Zement*»)

PUBLICAÇÕES RECEBIDAS

Não periódicas

Anuário dos Serviços Hidráulicos 1940.

Anais do Instituto Superior de Agronomia — Vol. X e XI.

Bulletin des études portugaises et de l'Institut Français au Portugal.

Instituto de Pesquizas Técnológicas de São Paulo — Brasil. Boletim n.º 29 — Dezembro de 1941.

Publicações periódicas

ALEMANHA

DEUTSCHE TECHNIK — Outubro e Novembro de 1942.

JUNKERS — Agôsto-Setembro e Outubro-Novembro de 1942.

ARGENTINA

CIÊNCIA Y TÉCNICA — Abril de 1942.

EL ENGENIERO — Outubro de 1941.

LA INGENIERIA — Janeiro de 1942.

BRASIL

BOLETIM DO INSTITUTO DE ENGENHARIA — Agôsto a Dezembro de 1941.

ESPANHA

CEMENTO — Outubro e Novembro de 1942.

DYNA — Outubro de 1942.

REVISTA DE OBRAS PÚBLICAS — N.º 20, de 1942

FRANÇA

LA CHRONIQUE DES MINES COLONIALES — N.º 107 — Outubro de 1942.

HUNGRIA

TECHNIKA — Agôsto e Setembro de 1942.

ITÁLIA

ANNALI DEI LAVORI PUBLICI — Junho de 1942

L'ELECTROTECNICA — N.ºs 18 e 19 de 1942.

RÁDIO E TELEVIZIONE — Julho-Setembro de 1942.

PORTUGAL

ARQUITECTURA PORTUGUESA E CERÂMICA E EDIFICAÇÃO — Setembro de 1942.

A GRANJA — Agôsto e Setembro de 1942.

AGROS — Julho-Agôsto e Setembro-Outubro de 1942.

ANAIS DO CLUB MILITAR NAVAL — Maio-Junho e Julho-Agôsto de 1942.

ARQUIVOS FINANCEIRO E SEGURADOR — Outubro de 1942.

BOLETIM DA ORDEM DOS ENGENHEIROS — Agosto de 1942.

BROTÉRIA — Novembro de 1942.

ESTUDOS — Outubro de 1942.

GAZETA DE MATEMÁTICA — N.º 12.

GAZETA DOS CAMINHOS DE FERRO — N.os 1316 e 1317.

GIL VICENTE — Setembro-Outubro de 1942.

INDÚSTRIA PORTUGUESA — Outubro-Novembro de 1942.

JUNTA NACIONAL DA CORTIÇA — Setembro de 1942.

MEDICINA — Junho-Setembro de 1942.

REVISTA AGRONÓMICA — 1942

REVISTA DE ARTILHARIA — Julho-Agôsto e Setembro de 1942.

REVISTA DA FACULDADE DE ENGENHARIA — Setembro de 1942.

SEARA NOVA — N.os 792 a 798.

SUÉCIA

AREA-REVUE — Janeiro-Maio de 1942.

SUÍÇA

REVUE BROWN BOVERI — Junho-Julho de 1942.

TECHNIQUE SUISSE—Outubro-Novembro de 1942.

TÉCNICA

REVISTA DE ENGENHARIA, DOS ALUNOS DO I. S. T.

DIRECTOR: LUIZ DE ALMEIDA ALVES

ADMINISTRADOR: JOSÉ DE LUCENA

BIBLIOTECÁRIO: FAUSTO GONÇALVES HENRIQUES

CORPO REDACTORIAL: FERNANDO MOITINHO DE ALMEIDA, HENRIQUE DIAS BARRACAS, JOSÉ CARLOS PINHEIRO DA SILVA, MANUEL DOS SANTOS RÉZIO

Propriedade e Edição da A. E. I. S. T.

Standard Electrica

RUA AUGUSTA, 27 LISBOA

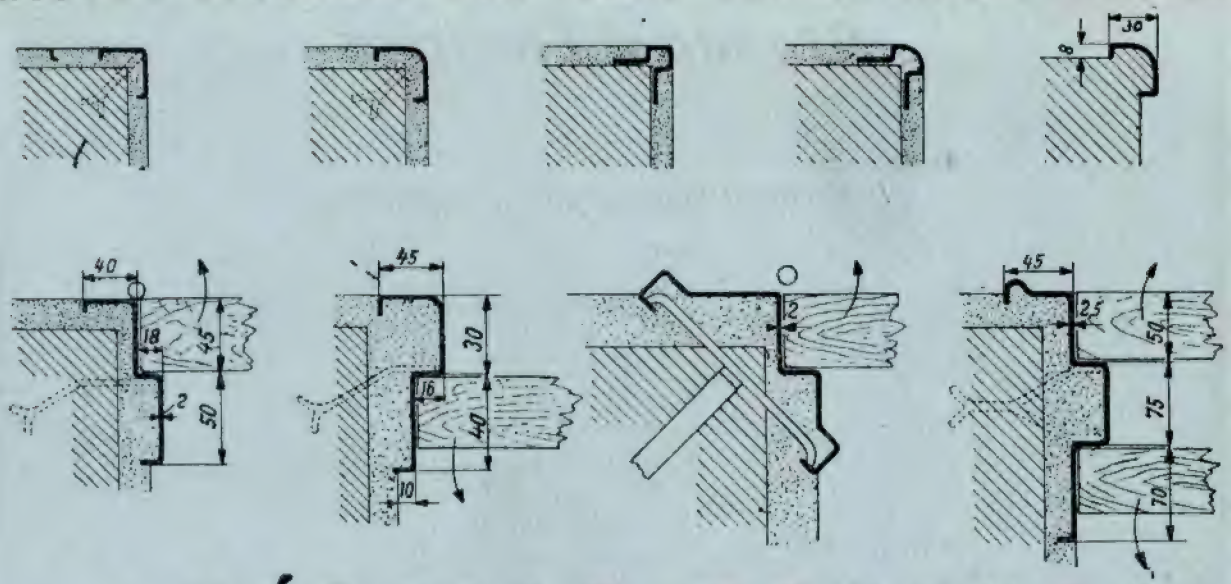
Concessionária da

International Standard Electric Corporation

Edificio da Sede

BROAD STREET NEW YORK

ALGUNS EXEMPLOS DOS PERFIS QUE SE PODEM REALIZAR



LISBOA **FÁBRICA PORTUGAL**

FABRICAÇAO DE PERFIS DE CHAPA PARA TODOS OS GENEROS DE TRABALHOS DE CONSTRUÇÃO CIVIL

UMA REVOLUÇÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Sondages. Etanchements. Consolidations "Procédés Ródio"

Sondagens geológicas

Estudo da resistência e permeabilidade de terrenos; laboratório geofísico

Consolidação e impermeabilização de terrenos e alvenarias por meio de injecções de cimento, produtos químicos, emulsão betuminosa Shellperm, etc.

Estacas de beton armado, sistema **Ródio** sem fazer trepidar o solo

Rebocos comprimidos por «cement gun»

Fundações em terrenos difíceis por congelação artificial, ou baixando o nível da água friática.

Sociedade Anónima com séde em PARIS

As melhores referências no paiz e no estrangeiro

Engenheiro delegado para Portugal

Walter Weyermann

P. do Município, 32-2.º--LISBOA Tel. 2 8685

As características inexcedíveis do lapis MARS-Lumograph para desenho e cópias heliográficas, unico com a propriedade de absorver a luz, patenteado, são as seguintes:

1. Prêto intenso e traço opaco
2. Desgaste minimo
3. Traço indelevel no mais alto grau possivel
4. Graduações bem escalonadas e sempre iguaes
5. Traço de facil apagar
6. Mina muito resistente contra quebra
7. Mina que desliza esplendidamente sobre o papel

Fabrica de Lapis MARS Nurnberg

EMULSÕES

de asfalto para estradas

Todos os tipos e percentagens

TELEFONE 20879

Telegramas: Epalda—LISBOA

FÁBRICA EM SACAVÉM

MEMORIAL DO ELECTRICISTA

Colecção de livros com dados técnicos, fórmulas, esquemas de ligação e instruções de montagem, úteis no exercício da profissão de electricista, coordenados pelo Engenheiro **Julião Senna.**

FOI POSTO À VENDA O TERCEIRO VOLUME SÔBRE:

ACUMULADORES

Ilustrado com numerosas gravuras e esquemas de ligação—Tabelas técnicas.

Preço de cada volume **Esc. 10$00**
Pelo correio mais Esc. 1$60

À VENDA NAS LIVRARIAS

Pedidos aos depositários:

LIVRARIA CLÁSSICA EDITORA

Praça dos Restauradores, 17 — Lisboa

OFICINAS E LABORATÓRIOS

DO

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

As oficinas pedagógicas do Instituto Superior Técnico, de CARPINTARIA DE MOLDE, de INSTRUMENTOS DE PRECISÃO e de ELECTROTÉCNICA, fornecem todo o género de material escolar e de demonstração para o ensino técnico. Nos laboratórios de QUÍMICA ANALÍTICA, FÍSICA INDUSTRIAL E DE MINERALOGIA executam-se análises para o público

Para quaisquer informações, dirigir-se ao secretário da comissão executiva

EMPRÊSA DE SONDAGENS E FUNDAÇÕES, L.DA

COM

Eng. Ricardo E. Teixeira Duarte

(Um quarto de século de especialização técnica)

Sondagens geológicas

—

Poços artezianos

—

Rebaixamentos do nível freático

—

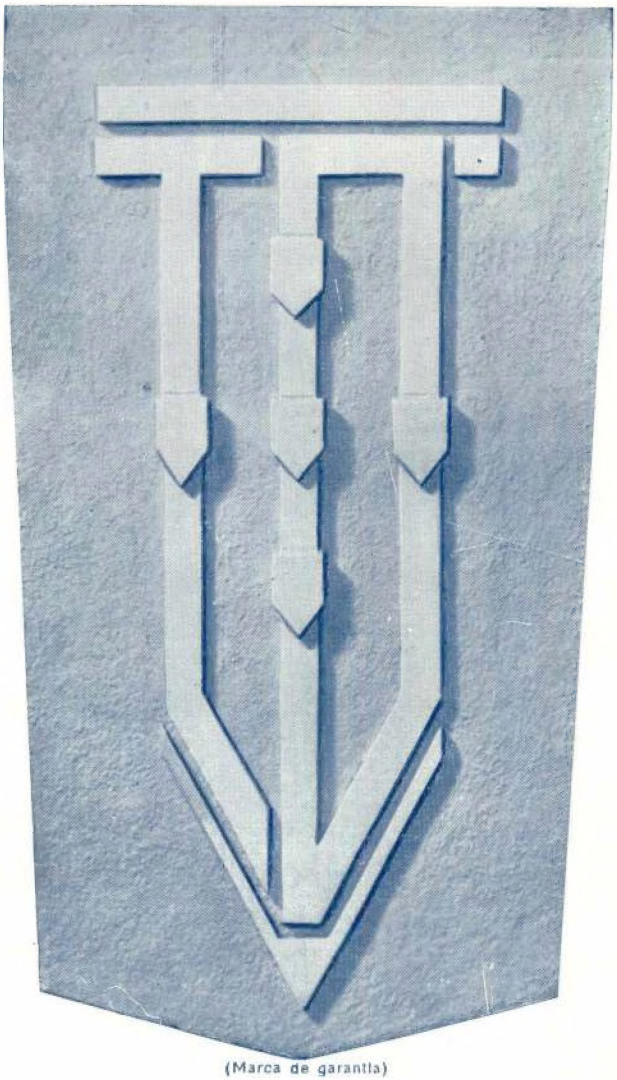
Consolidações do solo

—

Impermeabilização de rochas

—

Captações de água subterrânea



(Marca de garantia)

Fundações de todos os géneros

—

Alicerces económicos

—

Estacas de todos os tipos

—

Consolidação de más fundações

—

Obras hidráulicas

—

Obras subterrâneas

LISBOA — RUA AUGUSTA, 280, 3.° E 4.°

TELEFONE 2 3962

SOCIEDADE ANÓNIMA

BROWN, BOVERI & CIE.

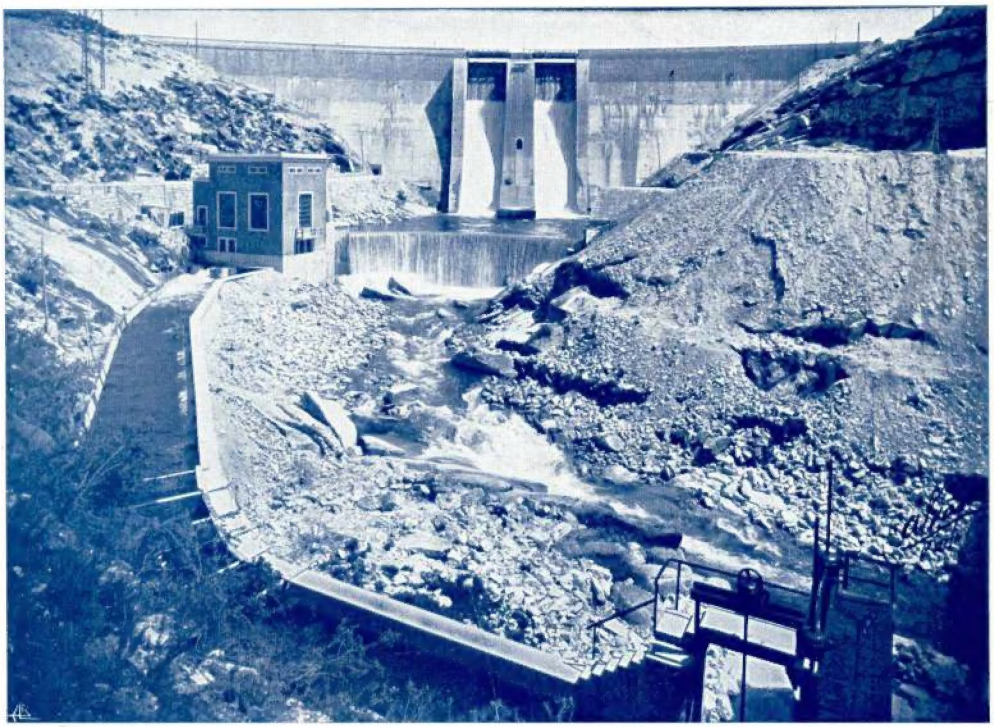
BADEN (SUISSA)

Representante geral para Portugal e Colónias:

EDOUARD DALPHIN

Escritório Técnico: Rua de Passos Manuel, 191, 2.º // PORTO // Tel. 2411

Máquinas eléctricas, transformadores, mutadores, aparelhos para alta e baixa tensão. Montagem completa de centrais termo e hidro-eléctricas. Electrificação de fábricas e de caminho de ferro. Locomotivas, e auto-motoras eléctricas e Diessel-eléctricas. Máquinas de extracção. Turbinas a vapor. Geradores de vapor Velox. Máquinas frigoríficas. Grupos e transformadores para a soldadura pelo arco. Fornos eléctricos. Comandos eléctricos especiais para tôdas as máquinas utilizadas nas Fábricas de Fiação, Tecelagem, Acabamentos, Estamparia, Cimento, Moagem, etc.



Barragem do Ermal, da Companhia Electro-Hidráulica de Portugal, com 20 milhões de metros cúbicos de capacidade da albufeira. Na parte central, duas comportas automáticas, da casa construtora «Ateliers des Charmilles», de 9 × 5 metros, para a evacuação das cheias. Em baixo, a central automática de Guilhofrei (I) com uma turbina vertical tipo Kaplan (Ateliers des Charmilles) de 2750 cavalos e o canal de condução da água à central do Ermal (central II) com uma turbina vertical tipo Francis de 6250 cavalos (Ateliers des Charmilles) e duas horizontais (Escher-Wyss) de 500 e 1500 cavalos. Tôda a parte eléctrica (alternadores, transformadores, aparelhos de 2000 e 30000 Volts) da casa BROWN, BOVERI & Cie.